

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-139695

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

---

(51)Int.CI. C08J 3/24  
C08K 3/08  
C08L 23/04  
C08L 23/10  
C08L 23/16  
C08L 83/05  
//(C08L 23/16  
C08L 83:05  
C08L 67:06  
C08L 9:00  
C08L 83:07 )

---

(21)Application number : 2000-143463

(71)Applicant : SHIN ETSU POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.2000

(72)Inventor : HONDA MASAYUKI

TSUJIHA HAJIME  
YOSHIDA NAKAJIRO

---

(30)Priority

Priority number : 11249880 Priority date : 03.09.1999 Priority country : JP

---

## (54) OLEFINE BASED THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND ITS PREPARATION METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an olefine based thermoplastic elastomer excellent in mechanical strengths, rubber properties, durability and moldability, inexpensive and capable of performing efficient dynamic hydrosilylation cross-linking.

SOLUTION: The olefine based thermoplastic elastomer obtained by dynamically heat treating (A-1) an ethylene/α-olefine nonconjugated diene copolymer rubber and (A-2) at least one kind of polymer selected among polypropylene, its copolymer, polyethylene and its copolymer, (B) an organohydrogenpolysiloxane having at least two hydrogen atoms bonded to a silicon atom in a molecule, (C) a hydrosilylation catalyst and (D) a specific unsaturated compound having at least one unsaturated group in a molecule and a specific structural unit the total amount of which is at least 12 wt.% based on the total molecular weight of the unsaturated compound, and its production method are provided.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3228285  
[Date of registration] 07.09.2001  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-139695  
(P2001-139695A)

(43)公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマト(参考)
C 08 J 3/24	C E S	C 08 J 3/24	C E S Z 4 F 0 7 0
C 08 K 3/08		C 08 K 3/08	4 J 0 0 2
C 08 L 23/04		C 08 L 23/04	
23/10		23/10	
23/16		23/16	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 46 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-143463(P2000-143463)	(71)出願人	000190116 信越ボリマー株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目3番5号
(22)出願日	平成12年5月16日 (2000.5.16)	(72)発明者	本多 雅之 埼玉県大宮市吉野町1-406-1 信越ボリマー株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平11-249880	(72)発明者	辻 茂一 埼玉県大宮市吉野町1-406-1 信越ボリマー株式会社内
(32)優先日	平成11年9月3日 (1999.9.3)	(74)代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 (A-1) エチレン- $\alpha$ ・オレフィン- $\alpha$ 非共役ジエン共重合体ゴムと (A-2) ポリプロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体と、(B) 1分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、(C) ヒドロシリル化触媒と、(D) 分子中に少なくとも1個の不飽和基を持ち、かつこの不飽和基を有する化合物の分子量に対して特定構造単位を有し、該構造単位の合計量が分子量に対して12重量%以上である特定の不飽和化合物とを動的に熱処理して得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法。

【効果】 効率のよい動的なヒドロシリル化架橋を行うことが可能となり、安価で、しかも機械的強度、ゴム特性、耐久性、成形性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)成分を下記(B)、(C)及び(D)成分の存在下で動的に熱処理して得られることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

(A) 下記(A-1)成分と(A-2)成分とからなる混合物

(A-1) エチレン- $\alpha$ ：オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム

(A-2) ポリプロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体

(B) 1分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 下記一般式(D-i)～(D-x)で示される構造単位の1種又は2種以上を有すると共に、該構造単位\*

\*の合計量が分子量に対して12重量%以上である下記(D-1)、(D-2)、(D-3)、(D-4)、(D-5)及び(D-6)から選ばれる少なくとも1種の不飽和化合物

(D-1) アクリロイル化合物

(D-2) メタクリロイル化合物

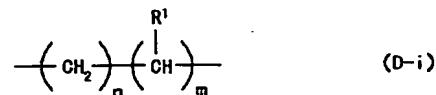
(D-3) 不飽和ポリエステルアルキッド

(D-4) ビニルポリシロキサン

(D-5) 1, 4-結合のイソブレン重合体

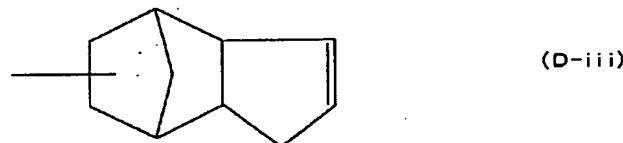
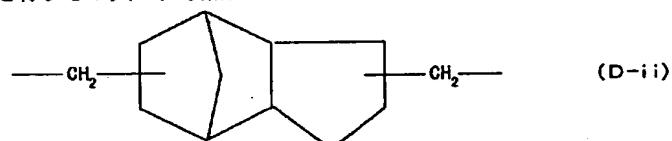
(D-6) 1, 4-結合のブタジエン重合体

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はアルキル基を示し、n、mはn+m≥6を満たす数である。)

【化2】



(式中、R<sup>2</sup>は互いに同一又は異種の炭素数1～10の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、p≥2である。)

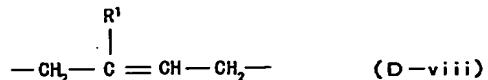
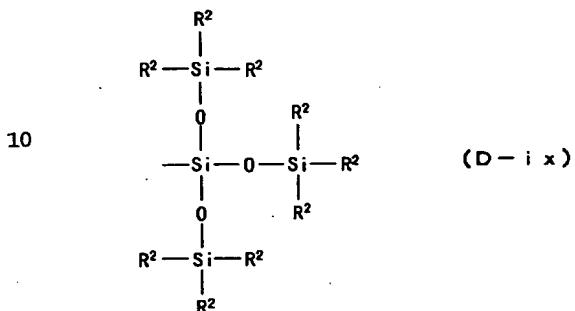
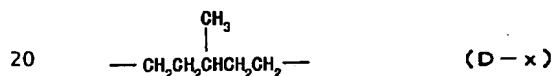


(R<sup>3</sup>は互いに同一又は異種のアルキル基である。)



【化3】

\* \*

(R<sup>1</sup>は上記と同じ基である。)(R<sup>2</sup>は上記と同じ基である。)

【請求項2】	(A) (A-1) エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン 共重合体ゴム	100重量部
	(A-2) ポリプロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合 体から選ばれる少なくとも1種の重合体	5~250重量部
	(B) 1分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガ ノハイドロジエンポリシロキサン	0.5~20重量部
	(C) ヒドロシリル化触媒	触媒量
	(D) 上記一般式(D-i)~(D-x)で示される構造単位の1種又は2種以 上を有すると共に、該構造単位の合計量が分子量に対して12重量%以上である 下記(D-1)、(D-2)、(D-3)、(D-4)、(D-5)及び(D- 6)から選ばれる少なくとも1種の不飽和化合物	0.05~50重量部
	(D-1) アクリロイル化合物	
	(D-2) メタクリロイル化合物	
	(D-3) 不飽和ポリエステルアルキッド	
	(D-4) ビニルポリシロキサン	
	(D-5) 1,4-結合のイソブレン重合体	
	(D-6) 1,4-結合のブタジエン重合体	

を含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー配合物。

40 系熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法並びに  
該組成物を製造するための配合物に関する、更に詳述する  
と、ゴム弾性、低クリープ性、柔軟性、機械強度、着色  
性、耐退色性、耐候性、耐熱性、耐油性、成形加工性に  
優れる熱可塑性エラストマーを経済的に有利に提供でき  
る、新規な架橋系を用いた実用性が高いオレフィン系熱  
可塑性エラストマー組成物及びその製造方法並びに該組  
成物を製造するための配合物に関する。

【請求項3】 上記(A-1)、(A-2)及び(B)  
成分からなる混合物、又は上記(A-1)、(A-  
2)、(B)及び(D)成分からなる混合物に、上記  
(C)成分と(D)成分又は上記(C)成分を加えて、  
動的に熱処理することを特徴とする請求項1記載のオレ  
フィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性樹脂マト  
リックスに高度に架橋したゴムを分散させたオレフィン

50 50  
【從來の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、  
加硫ゴムに類似のゴム弾性を有し、成形に加硫工程を必

要とせず、マテリアルリサイクルが容易な熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆材、医療部品、包装材、玩具、履物などの幅広い分野で利用され始めている。

【0003】中でも、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを、ポリプロピレン及びその共重合体などのオレフィン樹脂中で、動的に架橋した熱可塑性エラストマー（オレフィン系サーモ・プラスチック・ヴァルカニゼイト；以下、「オレフィン系TPV」と略記する）は、価格面、耐薬品性、耐水性、焼却処理の無害性の点に優れ、加硫ゴム代替としての期待が高まっている。

【0004】しかしながら、市販のオレフィン系TPVは、ゴム弾性、高温低クリープ性、機械強度、耐油性、着色性、耐退色性、耐候性が加硫ゴムに比べて劣ることや、軟質塩化ビニル樹脂組成物に代表される熱可塑性樹脂組成物の押出成形性、ブロー成形性、射出成形性、カレンダー成形性に及ばないことから、広く普及するには至っていない。

【0005】このようにオレフィン系TPVの諸特性が加硫ゴムに及ばなかったり、熱可塑性樹脂様の成形性を獲得し難いのは、物性の発現機構や流動性機構がそれぞれ、加硫ゴムや汎用の熱可塑性樹脂より複雑で、動的処理下におけるゴム架橋度の向上、動的処理下における各成分の劣化防止、及びTPVの構造形成性（モルホロジー制御）などの製造上高度な制御が要求され、これが達成し難いためであると考えられている。このため、上記制御手法として架橋剤系の選定は、大きなウェイトを占めている。また、架橋剤系が着色性、退色性、耐候性などの諸特性に影響を与えることは、加硫ゴムと同様であり、適正な架橋剤系の創出が重要である。

【0006】通常、オレフィン系TPVは、オレフィン樹脂マトリックス中に、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムがドメインとして微分散した海島構造をとっている。このため、分散したゴムの諸特性が、オレフィン系TPVの特性を大きく左右し、ゴムの架橋度が増すにつれて、ゴム弾性、低クリープ性、機械強度、耐油性、耐候性は向上する。

【0007】また、ゴムを動的に架橋処理するのは、ゴム自体の特性強化の他に、ゴムがオレフィン樹脂マトリックス中に微小粒径で高分散した構造を固定化する意味合いがある。更に、この微小粒径の高分散した構造はオレフィン系TPVの諸特性、成形性を向上させる。

【0008】しかしながら、十分な架橋を与えると、オレフィン樹脂マトリックスにゴムが微分散した海島構造を形成できずに、ゴムが海相様になり、流動性はオレフィン樹脂とゴムの両方の影響を受けて乱れてしまうと共に、成形温度でオレフィン樹脂が溶融すると、ゴムは凝集成長してしまい、更に流動性が乱れてしまう。

【0009】このようにエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非

共役ジエン共重合体ゴムが高度に架橋していないオレフィン系TPVは、ゴム弾性、低クリープ性、機械強度、耐油性、耐候性、成形性が低下し、押出、ブロー、射出いずれの成形においても、成形品の寸法、外観、特性に多くの不具合が発生してしまう上に、架橋時に分解副生物を発生したり、変色を伴いクロスリンカーとしてゴム中に残る架橋剤は、動的に架橋する際、黄色や赤色に変色してしまい着色性を悪くする。

【0010】また、架橋剤がオレフィン系TPV中に残存してしまうため、耐退色性、耐候性が悪くなる。更に、熱や光によって開裂しやすいクロスリンカーとしてゴム中に残る架橋剤を使用すると高温低クリープ性や耐候性が悪くなってしまう。

【0011】従来、このような市販のオレフィン系TPVの架橋剤としては、硫黄系架橋剤、有機過酸化物系架橋剤、フェノール樹脂系架橋剤が用いられている。

【0012】硫黄系架橋剤は、動的に架橋する際の剪断力で硫黄原子間が開裂してしまい、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムが高度に架橋することができない上に、熱や光によっても開裂してしまう。

【0013】有機過酸化物系架橋剤は、動的に架橋する際、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの架橋反応と、ラジカルによるゴムの解重合が並行して起こることと、装置の雰囲気中の酸素による架橋阻害とが相俟って、ゴムを高度に架橋することができない上に、有機過酸化物の分解副生成物が発生し、残存してしまうという不利益がある。

【0014】フェノール樹脂系架橋剤は、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを高度に架橋することは可能であるが、フェノール性水酸基による変色から逃れ得ないし、架橋が脱水を伴う縮合平衡反応であるため、脱水量の向上に努めなければならず、低生産性に陥りやすい上に、耐熱水、耐熱水蒸気性に劣るという欠点がある。

【0015】最近、これら欠点の多い市販の架橋剤に代わって、1分子中に硅素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンと白金系触媒を架橋剤として、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムをヒドロシリル化架橋し、ゴム弾性、低クリープ性、機械強度、耐油性、耐候性を加硫ゴム並みに高めることができると共に、汎用の熱可塑性樹脂並みの成形性を持つオレフィン系TPVに関する多数の提案がなされている。

【0016】上記ヒドロシリル化架橋は、付加反応であり、ラジカルの発生を伴わない反応であり、かつ非平衡反応であることから、分解副生成物を生じることなく、架橋反応を完結することができる。

【0017】また、オルガノハイドロジエンポリシロキサンは、クロスリンカーとなるが、発色する原子団とは成り得ないものが大半である。これらの点で、ヒドロシ

リル化架橋は、他の架橋方法に比べて高い優位性があることが判ってきている。

【0018】しかしながら、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムのヒドロシリル化架橋は、実際には非常に遅い反応である。このため、多量の白金系触媒を添加しなければ、高度に架橋したゴム粒子をオレフィン樹脂マトリックスに微分散させることができない。一方、白金系触媒量を減らすと、反応温度を高くしても、また動的架橋時間を長くしても、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを十分架橋させることができず、相転換も不十分になり、白金系触媒量の減量とともに、諸特性、成形性が逐次低下する。

【0019】更に、動的架橋時間を長くすることは、生産性を落とすことでもあり好ましくない。また、周知のように白金は貴金属であり非常に高価であり、多量の白金系触媒を使用するオレフィン系TPVは、加硫ゴム様の諸特性が得られ、かつ良好な成形性が得られるものの、市販のオレフィン系TPVの価格を大幅に上回ってしまい、他の熱可塑性エラストマーに対する価格的優位性を失ってしまうことから、実用化するには至っていないのが現状である。

【0020】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、従来のヒドロシリル化架橋オレフィン系TPVを製造する際の白金系触媒量を減らすことができ、安価に入手できるエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムやオレフィン樹脂の価格メリットを損なうことなく、ゴム様の諸特性と汎用の熱可塑性樹脂並みの優れた成形性を持つ、新規なヒドロシリル化架橋剤系を用いたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法並びに該組成物を製造するための配合物を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明は、上記課題を解決するため、下記オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を提供する。

【0022】下記(A)成分を下記(B)、(C)及び

10

20

30

(D)成分の存在下で動的に熱処理して得られることを特徴とするオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

(A)下記(A-1)成分と(A-2)成分とからなる混合物

(A-1)エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム

(A-2)ポリプロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体

(B)1分子中に硅素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(C)ヒドロシリル化触媒

(D)下記一般式(D-i)～(D-x)で示される構造単位の1種又は2種以上を有すると共に、該構造単位の合計量が分子量に対して12重量%以上である下記

(D-1)、(D-2)、(D-3)、(D-4)、(D-5)及び(D-6)から選ばれる少なくとも1種の不飽和化合物

(D-1)アクリロイル化合物

(D-2)メタクリロイル化合物

(D-3)不飽和ポリエステルアルキッド

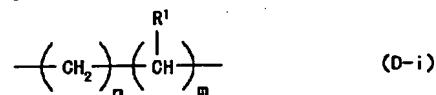
(D-4)ビニルポリシロキサン

(D-5)1,4-結合のイソブレン重合体

(D-6)1,4-結合のブタジエン重合体

【0023】

【化4】



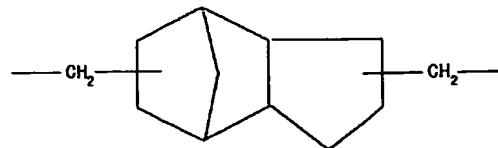
(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はアルキル基を示し、n、mはn+m≥6を満たす数である。)

【0024】

【化5】

(6)

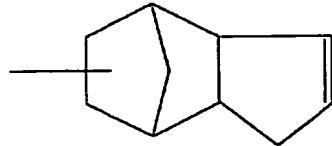
9



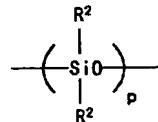
特開2001-139695

10

(D-ii)

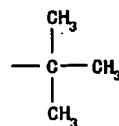


(D-iii)

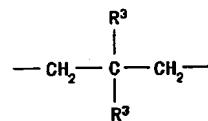


(D-iv)

(式中、R<sup>2</sup>は互いに同一又は異種の炭素数1～10の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、p≥2である。)

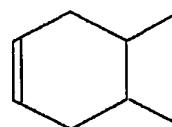


(D-v)



(D-vi)

(R<sup>3</sup>は互いに同一又は異種のアルキル基である。)

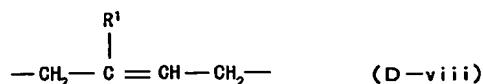


(D-vii)

【0025】  
【化6】

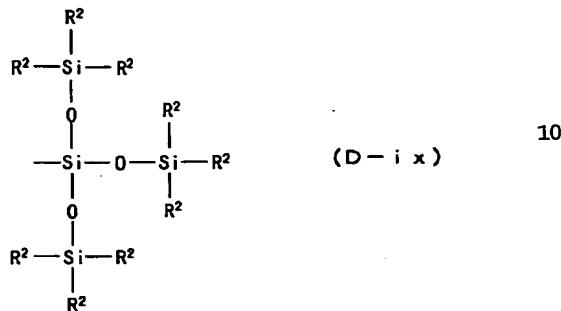
11

12



\* [0026] また、本発明は、上記組成物を得るための下記配合物にも関する。

(R<sup>1</sup>は上記と同じ基である。)



(R<sup>2</sup>は上記と同じ基である。)



\*

(A) (A-1) エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム

100重量部

(A-2) ポリブロビレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体 5~250重量部

(B) 1分子中に硅素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン 0.5~20重量部

(C) ヒドロシリル化触媒 触媒量

(D) 上記一般式 (D-i) ~ (D-x) で示される構造単位の1種又は2種以上を有すると共に、該構造単位の合計量が分子量に対して12重量%以上である下記 (D-1)、(D-2)、(D-3)、(D-4)、(D-5) 及び (D-6) から選ばれる少なくとも1種の不飽和化合物 0.05~50重量部

(D-1) アクリロイル化合物

(D-2) メタクリロイル化合物

(D-3) 不飽和ポリエステルアルキッド

(D-4) ピニルポリシロキサン

(D-5) 1, 4-結合のイソブレン重合体

(D-6) 1, 4-結合のブタジエン重合体

を含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー配合物。  
【0027】更に、本発明は、上記エラストマー組成物を得る方法として下記のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法を提供する。上記 (A-1)、(A-2) 及び (B) 成分からなる混合物、又は上記 (A-1)、(A-2)、(B) 及び (D) 成分からなる混合物に、上記 (C) 成分と (D) 成分又は上記 (C) 成分を加えて、熱的に熱処理することを特徴とする請求項1記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

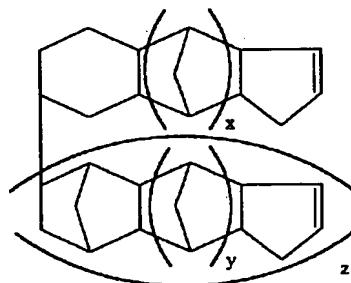
【0028】本発明者は、上記目的を達成するため銳意

40 検討を行い、少量のヒドロシリル化触媒、特に白金系触媒下におけるエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとオルガノハイドロジエンポリシロキサンの遅い反応速度を補うことができる成分を見出すため、オルガノハイドロジエンポリシロキサンと多種の不飽和化合物の反応性を確認し、反応性の高い不飽和化合物を選定し、これをヒドロシリル化架橋オレフィン系TPV組成物に添加して物性、成形性などを評価した結果、優れた架橋向上剤となる上記 (D) 成分の不飽和化合物の特定の分子構造を知見した。

50 【0029】即ち、多種の不飽和化合物の中で如何なる

不飽和化合物に優位性があるのかについて、架橋向上剤となり得る不飽和化合物が、①オルガノハイドロジエンポリシロキサンと反応できる程度に接近しやすい相溶性の良い分子構造であること、②求められる反応温度で反応を終了できる高速性を持つ不飽和基反応性であること、③分解副反応（オルガノハイドロジエンポリシロキサンの水素発生や温度、剪断によるクロスリンク一部の切断）が起こりにくい分子構造であること、④エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとの相溶性も良く、オルガノハイドロジエンポリシロキサンや白金系触媒のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムへの接近確率（分散性）を高める働きを担える分子構造であることなどが必要であると考えられる。

【0030】かかる点から検討した結果、不飽和化合物としてアリル基、メサリル基、アセチレン基、下記一般\*



（式中、x、yは1以上、zは0～10である。）

【0033】即ち、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムと(A-2)成分のポリブロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体から選ばれる少なくとも1種類の重合体からなる混合物を、上記アリル基、メサリル基、アセチレン基、1,2-結合のブタジエン重合体、DCPD樹脂に代表される環状二重結合を持つ不飽和化合物を用いて、(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサン、(C)成分のヒドロシリル化触媒の存在下で動的に熱処理しても、その反応速度や架橋度の増加が認められない。

【0034】また、イソポルニル、イソホロン、ブロボキシ、カブロラクトン、ブチルアジベート、下記一般式(H-3)で示される基、ビスフェノールやフェニルなどのベンゼン環、ベンゼン環の水添骨格、トリアジン環、エトキシ基、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、1,2-結合のブタジエンなどの構造を有する化合物では、オルガノハイドロジエンポリシロキサンと白金系触媒の2成分からなるブランクのヒドロシリル化架橋剤系に対して優位性が乏しい上に、磷酸やカルボン酸などの酸性水酸基を持つ不飽和化合物は逆にヒドロシリル化架橋を阻害してしまう。

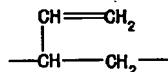
【0035】

【化9】

\*式(H-1)で示される1,2-結合ブタジエン重合体（側鎖二重結合）、下記一般式(H-2)で示されるDCPD樹脂に代表される環状二重結合化合物を用いると、後述する本発明の動的に熱処理する際と同様の温度条件下、つまり170～250°Cでは、オルガノハイドロジエンポリシロキサンと速やかに反応することができないことが判明した。

【0031】

【化7】

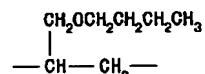


(H-1)

【0032】

【化8】

(H-2)



(H-3)

【0036】これに対し、上記(D)成分、即ち、上記構造単位(D-i)～(D-x)を有し、(D-1)～(D-6)成分に基づく脂肪族不飽和結合を少なくとも1個有する化合物が、優れた架橋向上剤となり、上述した従来の問題点を解決し得ることを見出したものである。

【0037】ここで、オルガノハイドロジエンポリシロキサン分子の硅素原子に結合した水素原子部分がエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体分子のジエン部に付加反応（ヒドロキシル化反応）し、このオルガノハイドロジエンポリシロキサン分子の別の硅素原子に結合した水素原子部分が別のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体分子のジエン部に付加反応することによって、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合ゴムの架橋（ヒドロキシル化架橋）が進行するが、このヒドロキシル化反応は、白金系触媒濃度が低い場合、極めて速度が遅くなる。これに対し、上記(D)成分の不飽和化合物の配合によりエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの架橋度、架橋速度を増す原因としては、下記(i)～(iii)のことが考えられる。なおこの場合、(D)成分の不飽和化合物は、ヒドロシリル化架橋オレフィン系TPVを製造する

際と同様の温度条件下で、このものの自体（（D）成分）が、低濃度白金系触媒でオルガノハイドロジェンポリシロキサンと反応し、硬化又は顕著な増粘が観測できるものである。

【0038】（i）エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体分子に付加した数少ないオルガノハイドロジェンポリシロキサンの別の珪素原子に結合した水素原子部分に、（D）成分の不飽和化合物が付加し、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体分子に付加したオルガノハイドロジェンポリシロキサン間を繋ぐ働きをしたり、又は、先に（D）成分の不飽和化合物がオルガノハイドロジェンポリシロキサンとコンプレックスを形成し、珪素原子に結合した水素原子を多数持つ多官能高分子化したコンプレックスがエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムに架橋するなど、オルガノハイドロジェンポリシロキサン単体でエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムに反応する、より効率の良い架橋が実現できるものと考えられる。

【0039】（ii）更に、（D）成分の不飽和化合物は分子量中に1つの脂肪族不飽和基を持つ单官能基のものでもその効果があることから、（D）成分の不飽和化合物自身で反応（重合）し、（B）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを繋いでいくことも考えられる。

【0040】（iii）また、（D）成分の不飽和化合物とエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体とのラジカルカップリングも、前記（i）や（ii）の反応と平行して、起こっている可能性も考えられる。

【0041】但し、（D）成分の不飽和化合物一成分からなる架橋系や（D）成分の不飽和化合物と有機過酸化物の二成分からなるラジカル反応のみの架橋系では、オレフィン系TPVが黄色や茶色に有色化してしまったり、ゴム弾性、低クリープ性、機械強度、耐油性、耐候性、成形性が悪くなることから、（D）成分の不飽和化合物とエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体とのラジカルカップリングだけでは不十分で、（B）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが介在することが重要である。

【0042】また、ラジカル反応のみの架橋系では、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを高度に架橋できることや、ポリプロピレン及びその共重合体の分解や、ポリエチレン及びその共重合体の架橋、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとポリエチレン及びその共重合体間の架橋という副反応の影響を多大に受けやすいと言える。

【0043】更に、（B）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、有色化や耐候変色に影響があると考えられる未反応の不飽和基を封止する（ヒドロシリ化し不飽和基を無くす）働きをしていると考えられる。

【0044】このように本発明の（D）成分の不飽和化合物、（B）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと（C）成分のヒドロシリ化触媒、特に白金系触媒の三成分からなる架橋系を用いたオレフィン系TPV組成物は、ヒドロシリ化触媒が低濃度であっても、

（B）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと（C）成分のヒドロシリ化触媒の二成分からなるヒドロシリ化触媒低濃度の架橋系を用いた従来のヒドロシリ化架橋オレフィン系TPVでは得られないゴム弾性、低クリープ性、機械強度、耐油性、耐候性、成形性を得ることができる。またオルガノハイドロジェンポリシロキサンとヒドロシリ化触媒の二成分からなるヒドロシリ化触媒高濃度の架橋系を用いたヒドロシリ化架橋オレフィン系TPVと同等或いはそれ以上の特性を確保できるものであり、白金金属換算で $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ 重量部と少量に抑えても、従来実現できなかつた、効率のよい動的なヒドロシリ化架橋を行うことが可能となり、安価で、しかも機械的強度、ゴム特性、耐久性、成形性に優れた新規なヒドロシリ化架橋オレフィン系TPV組成物を得ることができるものである。

【0045】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明に係るオレフィン系TPV組成物は、下記（A）成分を下記（B）、（C）及び（D）成分の存在下で動的に熱処理して得られるものである。

（A）下記（A-1）成分と（A-2）成分とからなる混合物

（A-1）エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム

（A-2）ポリプロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体から選ばれる少なくとも1種の重合体

（B）1分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

（C）ヒドロシリ化触媒

（D）後述する特定の不飽和化合物

【0046】まず、本発明のオレフィン系TPV組成物の（A）成分を構成する（A-1）成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムは、非共役ジエンとして、ジシクロベンタジエン、1,4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン（ENB）、メチレンノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン（VN）、B）、5-（2-エチリデン-6-メチル-5ヘプテニル）-2-ノルボルネンに代表される鎖状ポリジエン含有ノルボルネン化合物等が用いられ、 $\alpha$ ・オレフィンとしては、C<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>のものからなる、無定形ランダムな弾性共重合体が好適に用いられる。

【0047】本発明のヒドロシリ化架橋剤系を使用した場合、後述する（D）成分の不飽和化合物を含まない従来のヒドロシリ化架橋剤系に比較して、いずれの非共役

ジエンにおいても、架橋速度、架橋度の向上や、ゴム弾性、その低温特性、機械強度、耐油性を向上させることができると、特に架橋速度の観点からは、エチリデンノルボルネン、又は鎖状ポリエン含有ノルボルネン化合物が望ましい。更に、現在最も多くの組成バリエーションを有し、汎用化しているのは、エチリデンノルボルネンであるが、本発明においても、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムを好適に使用できる。

【0048】上記 $\alpha$ -オレフィンとしては、入手の容易さからプロピレン、ブテンが好ましく、プロピレンが最も汎用化されている。従って(A-1)成分としてはエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムが特に好適である。

【0049】上記(A-1)成分のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン比は、重量比で好ましくは20/80~90/10、より好ましくは50/50~80/20である。ヨウ素価は1~30、特に3~20の範囲であることが好ましい。また、(A-1)成分の100°Cムーニー粘度( $ML_{1,1,1}$ )は、好ましくは30~350、より好ましくは50~350、更に好ましくは80~300である。なお、100°Cムーニー粘度( $ML_{1,1,1}$ )が80を超える時には121°Cムーニー粘度( $ML_{1,1,1}$ )を測定する場合がある。この場合、100°Cムーニー粘度( $ML_{1,1,1}$ )の80~300が121°Cムーニー粘度( $ML_{1,1,1}$ )では55~240となる。

【0050】本発明に係る(A-2)成分のポリプロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体は、ヒドロキシル化架橋TPVのマトリックスとなり、TPVに熱可塑性を与えるものである。

【0051】上記(A-2)成分のうち、ポリプロピレン及びその共重合体は、ポリプロピレン又はポリプロピレンとC<sub>2</sub>以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。このC<sub>2</sub>以上の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、1-ブテン、1-ベンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、3-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、1-オクテン等が挙げられる。なお、ポリプロピレン鎖としては、アイソタクチック又はシンジオタクチックな結晶性を持つものが好ましい。

【0052】具体的には、結晶性ホモのポリプロピレン、アイソタクチックとアタクチックをブロック単位で構成したポリプロピレン、結晶性プロピレン-エチレンのブロック共重合体、結晶性プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体、アイソタクチックとアタクチックをブロック単位で構成したプロピレン鎖にエチレン鎖をブロックした共重合体、結晶性ポリプロピレンブロックとランダムなプロピレン-エチレン共重合体から構成したリアクターメイドのTPOなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることがで

きる。中でも汎用性の面から、結晶性ホモのポリプロピレンや結晶性プロピレン-エチレンのブロック共重合体が好ましい。

【0053】上記ポリプロピレン及びその共重合体のメルトフローレートは、好ましくは0.1~100g/10min、より好ましくは0.5~50g/10minの範囲である。

【0054】また、本発明においては、(A-2)成分として、ポリプロピレン及びその共重合体の他に、ポリエチレン及びその共重合体を用いることができる。従来の有機過酸化物架橋剤系では、(A-1)成分とポリエチレン及びその共重合体のエチレン部との架橋が同時進行してしまい、構造形成ができなかったり、熱可塑性を持てなくなったりして、TPVを製造することができない場合がある。

【0055】これに対し、本発明の新規なヒドロシリル化架橋系は、ポリエチレン及びその共重合体をマトリックスとできる手法ともなっている。また、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムと相互作用のあるポリエチレン及びその共重合体を、(A-1)成分や(A-1)成分とポリプロピレン及びその共重合体の間の相溶化剤として働かせることも可能である。

【0056】このポリエチレン及びその共重合体は、ポリエチレン、ポリエチレンとC<sub>2</sub>以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、及びSBSなどのリビングアニオン重合体を水素添加してエチレン鎖を形成させるポリエチレンの共重合体である。

【0057】このC<sub>2</sub>以上の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、3-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、1-オクテン等が挙げられる。

【0058】リビングアニオン重合体を水素添加してエチレン鎖を形成させるポリエチレンの共重合体にはSBS、SEPS、SEBC、CEBCなどが挙げられる。

【0059】C<sub>2</sub>以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、及びSBSなどのリビングアニオン重合体を水素添加してエチレン鎖を形成させるポリエチレンの共重合体は、ともに(A-1)成分の補強剤や、(A-1)成分とポリプロピレン及びその共重合体の間の相溶化剤としての効果がある。

【0060】汎用性の点で、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレンを用いることが好ましい。中でもメタロセン触媒によって重合した直鎖低密度ポリエチレンは、得られるヒドロシリル化架橋TPVの硬度を低くする場合、他の組成による柔軟化に比べて、機械強度、ゴム弾性、低クリープ性、耐熱性、耐油性、成形加工性、コストの点に優れているので好ましい。

【0061】本発明において、(A-2)成分の60重量%以上の大部分をポリエチレン又はその共重合体で構成した場合、ポリエチレン又はその共重合体がヒドロシリル化架橋TPVのマトリックスの特性を決定する(ポリエチレン系マトリックス-ヒドロシリル化架橋TPV)。

【0062】このポリエチレン系マトリックス-ヒドロシリル化架橋TPVは、たとえ高い結晶性を持つポリエチレンを使用したとしても、ポリエチレンからなる結晶はポリプロピレンの結晶性より低い温度で変形溶融が発生することから、耐熱性やクリープ性には劣るもの、低硬度化や常温での機械的強度や耐油性、表面の耐刺傷性、非相溶性が一原因で発生するいわゆるメヤニと呼ばれる成形不良が起こりにくいくことなど、ポリプロピレン及びその共重合体を主なマトリックス材とした場合より優れる面も多いものである。

【0063】上記ポリエチレン及びその共重合体のメルトフローレートは好ましくは0.1~100g/10min、より好ましくは0.3~50g/10minの範囲である。

【0064】本発明の(A-2)成分のポリプロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体の添加量は、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して5~250重量部、特に15~200重量部であることが好ましい。(A-2)成分が少なすぎると成形時の流動性が悪くなる。一方、多すぎると硬くなりすぎたり、耐クリープ性が低下する。

【0065】なお、本発明において、ヒドロシリル化架橋TPVのゴム弾性、低クリープ性、柔軟性、機械強度、着色性、耐退色性、耐候性、耐熱性、耐油性、成形\*



(但し、式中R'は同一又は異種の炭素数1~10、好ましくは1~8の置換又は非置換の好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基を示し、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、 $\beta$ -フェニルエチル基等のアラルキル基、シクロヘ

\*加工性のバランスが最も良い(A-2)成分は、ポリブロピレン及びその共重合体とポリエチレン及びその共重合体を重量比で50/50~95/5の範囲で混合したものである。

【0066】また、上記ポリエチレン及びその共重合体は、後述する(E)成分としても用いることができる。この場合、これらを合わせた合計量を5~250重量部とすることが好ましい。

【0067】次に、本発明のオレフィン系TPV組成物の(B)成分の1分子中に硅素原子に結合した水素原子を少なくとも2個含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンについて説明する。

【0068】この(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムのジエン部分及び後述する(D)成分の不飽和化合物に付加して、(D)成分の不飽和化合物と共に(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの橋架け部(クロスリンカー)を構成する。この場合、クロスリンカーとして(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンは1分子中に硅素原子に結合した水素原子を少なくとも2個、好ましくは3個以上含有することが必要である。なお、オルガノハイドロジエンポリシロキサンは25°Cの粘度が0.5~10<sup>5</sup>cs、特に10~10<sup>4</sup>csであるものが好ましい。

【0069】このようなオルガノハイドロジエンポリシロキサンとして、下記平均組成式(1)で示されるもの、又は下記一般式(S-1)~(S-11)で示されるものなどを例示することができる。

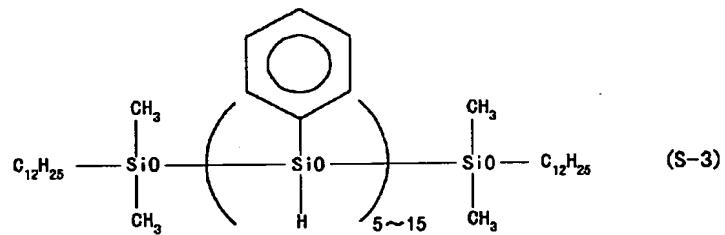
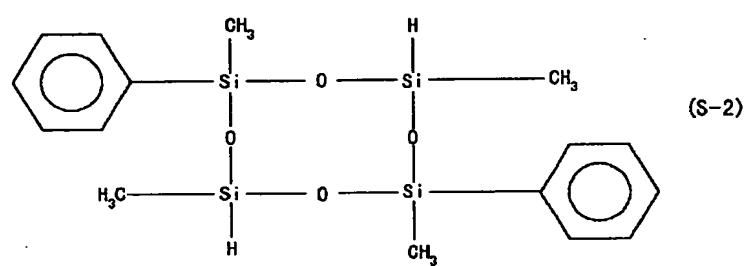
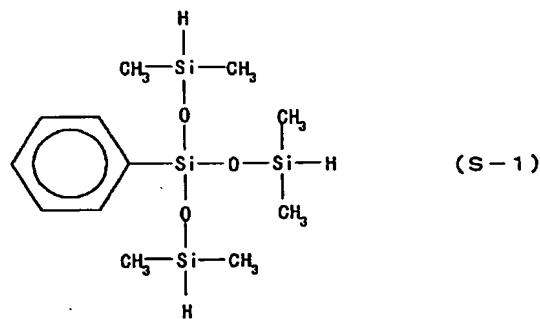
【0070】

(1)

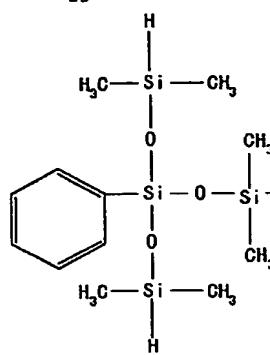
キシリル基などのシクロアルキル基等であり、bは0.02~1.0の正数、cは1.99~2.02の正数、b+cは1.992~3.0である。)

【0071】

【化10】

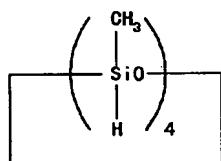
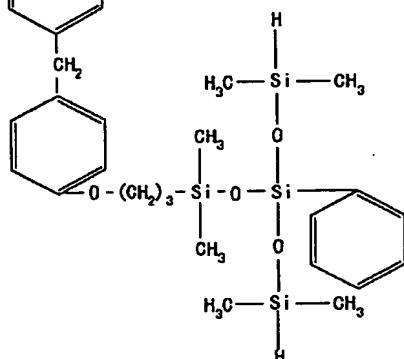


23



(S-4)

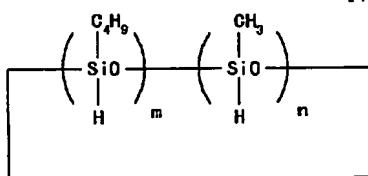
24



(S-5)

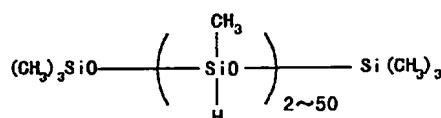
[0073]

\* \* [化12]

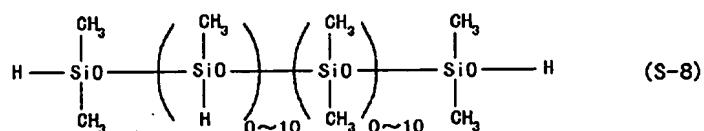


(S-6)

(m, n は m+n = 4 を満たす正数である。)



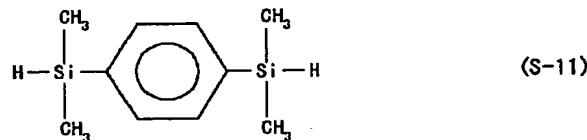
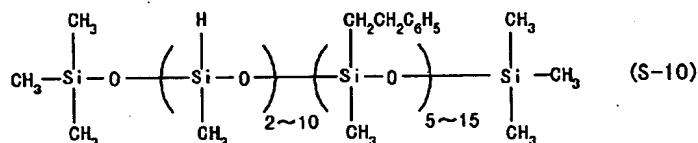
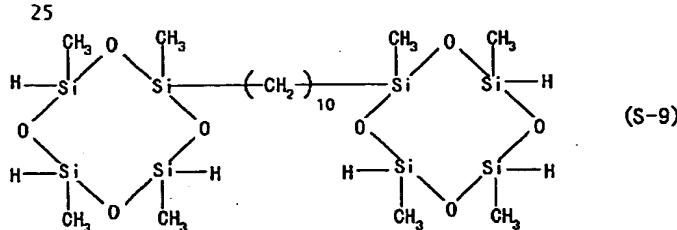
(S-7)



(S-8)

[0074]

[化13]



【0075】上記(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンの添加量は、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して0.5~20重量部、より好ましくは1.5~10重量部である。(B)成分の添加量が少なすぎると十分な架橋効果が得られない。一方、多すぎると架橋度や架橋速度の向上がみられず、無駄であるばかりか、過剰のオルガノハイドロジエンポリシロキサンがヒドロシリル化架橋オレフィン系TPV中に残存して成形時の流動性を乱したり、場合によっては脱水素縮合し、成形品を発泡させてしまう。

【0076】なお、本発明のヒドロシリル化架橋剤系は、成形発泡しにくい特徴がある。これは、(D)成分の不飽和化合物が、効率良く(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンと反応して(B)成分の未反応残存量を減らす働きがあるためであると考えられる。

【0077】本発明のオレフィン系TPV組成物に用いる(C)成分のヒドロシリル化触媒としては、例えばバラジウム、ロジウム、白金などの第VII族の遷移金属及びこれらの錯体が好ましい。この場合、いずれのヒドロシリル化触媒においても、本発明のヒドロシリル化架橋剤系をとれば、触媒量を軽減することができる。白金も高価であるが、現在のところバラジウム、ロジウムは更に高価であることから、白金系のヒドロシリル化触媒を使用するのが、本発明の目的に最も合致するので好ましい。

【0078】白金系触媒としては、例えば白金、白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、

塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン又はアセチレンアルコール類との錯体が挙げられる。なお、白金や白金ブラック担体よりも、活性の強い錯体(錯塩)を使用することが望ましい。

【0079】代表的なものとしては、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·(6H<sub>2</sub>O)、[(CH<sub>2</sub>=CH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(O)]<sub>n</sub>·Pt、[(CH<sub>2</sub>=CH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(O)]<sub>n</sub>·(CH<sub>2</sub>=CH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)·Pt等の無機ハロゲンを実質的に含まない錯体などが挙げられる。これらはイソプロパノール、2-エチル-ヘキサノール、トルエン、キシレンで希釈して市販されている。

【0080】このヒドロシリル化触媒は、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムと(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンの付加反応、並びに(D)成分の不飽和化合物と(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンの付加反応を進行させるための触媒である。また、このヒドロシリル化触媒は、(D)成分の不飽和化合物間や、(D)成分の不飽和化合物と(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとの間のラジカル重合やカップリングを促進している可能性もある。

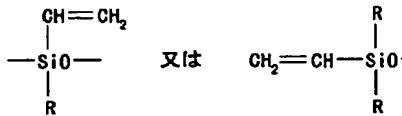
【0081】この場合、従来のオルガノハイドロジエンポリシロキサンとヒドロシリル化触媒の二成分からなるヒドロシリル化架橋剤系では、ヒドロシリル化触媒、特に白金系触媒は、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して白金属換算で

$5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$  重量部添加しないと、高度に架橋したヒドロシリル化架橋オレフィン系TPVを高い生産性で製造することが困難となる場合がある。

【0082】これに対し、本発明においては、(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと(C)成分のヒドロシリル化触媒に(D)成分の不飽和化合物を加えた三成分からなるヒドロシリル化架橋剤系とすることにより、ヒドロシリル化触媒、特に白金系触媒は、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して白金金属換算で $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$  重量部の添加で十分である。特に $5 \times 10^{-3}$  重量部より少なくとも構わない。ヒドロシリル化触媒が白金金属換算で $5 \times 10^{-3}$  重量部未満では反応性に乏しくなる場合がある。一方、 $5 \times 10^{-2}$  重量部を超えて、例えば $1 \times 10^{-1}$  重量部でも特に支障はないが、白金系触媒添加量低減による安価なヒドロシリル化架橋オレフィン系TPVを提供するという本発明の目的から外れてしまう場合がある。なお、白金系触媒量は白金金属換算で $5 \times 10^{-4}$  重量部以上であるとより好ましく、最大量を $2 \times 10^{-3}$  重量部としても差し支えない。

【0083】次に、本発明は(D)成分として、下記一般式(D-i)～(D-x)で示される構造単位の1種又は2種以上を有すると共に、該構造単位の合計量が分子量に対して12重量%以上である下記(D-1)、(D-2)、(D-3)、(D-4)、(D-5)及び(D-6)から選ばれる少なくとも1種の不飽和化合物を使用する。

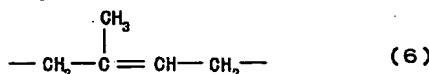
\*



(式(5)中、Rは脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～10の置換又は非置換の一価炭化水素基であり、特にメチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基が好ましい。)

【0089】(D-5)1,4-結合のイソブレン重合体

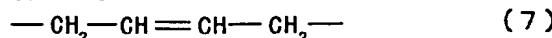
【化18】



(但し、シス、トランスの区別は不要)

【0090】(D-6)1,4-結合のブタジエン重合体

【化19】



(但し、シス、トランスの区別は不要)

【0091】本発明において、上記のような不飽和基を

50

\* (D-1) アクリロイル化合物  
(D-2) メタクリロイル化合物  
(D-3) 不飽和ポリエステルアルキッド  
(D-4) ビニルポリシロキサン

(D-5) 1,4-結合のイソブレン重合体  
(D-6) 1,4-結合のブタジエン重合体  
【0084】即ち、この特定される分子構造からなる(D)成分の不飽和化合物(D-1)～(D-6)は、下記一般式(2)～(7)で表される脂肪族不飽和基を少なくとも1個有するものである。

【0085】(D-1) アクリロイル化合物

【化14】



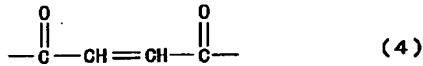
【0086】(D-2) メタクリロイル化合物

【化15】



【0087】(D-3) 不飽和ポリエステルアルキッド

【化16】



【0088】(D-4) ビニルポリシロキサン

【化17】



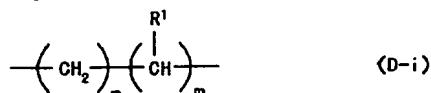
持つ(D-1)～(D-6)から選ばれる不飽和化合物を用いることは、動的に熱処理する条件下において、この不飽和化合物に(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを付加反応させるための必要条件である。

【0092】この(D)成分の不飽和化合物は、上記一般式(2)～(7)で示される脂肪族不飽和基を1分子中に1個以上持つものであり、特に2個以上であることが好ましい。

【0093】また、(D)成分の不飽和化合物は、下記一般式(D-i)～(D-x)で示される構造単位を1種又は2種以上有することが必要である。

【0094】

【化20】



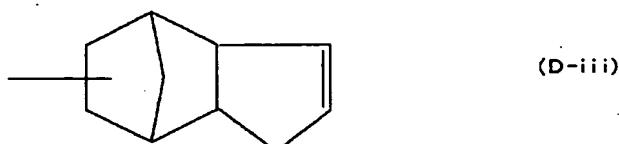
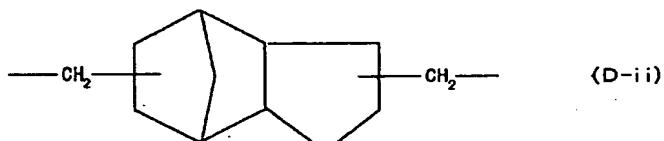
29

〔0095〕式(D-i)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はアルキル基であり、アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ベンチル基、ネオベンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、特にメチル基、\*

\* エチル基が好ましい。n, mは、 $m+n \geq 6$ を満たす数であり、特に $6 \leq m+n \leq 100$ であることが好ましい。

[0096]

〔化21〕



※ニルプロビル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基、水酸基などで置換したものが挙げられる。また、 $p \geq 2$ であり、好ましくは $2 \leq p \leq 10,000$ 、更に好ましくは $10 \leq p \leq 3,000$ である。

[0098]

〔化22〕



式 (D-v i) 中、R<sup>3</sup>は上記R<sup>1</sup>と同じ互いに同一又は異種のアルキル基である。



[0099]

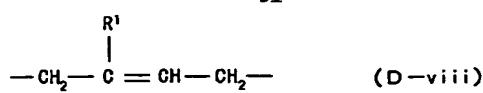
(1523)

\* [0100] 本発明においては、上記一般式(D-i)～(D-x)の構造単位を持つ不飽和基を1つ以上有する不飽和化合物が、低白金触媒量下のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムのヒドロシリル化架橋速度を増速させ、架橋密度を向上させてヒドロシリル化架橋オレフィン系TPV組成物の特性や成形性向上に効果を發揮する。

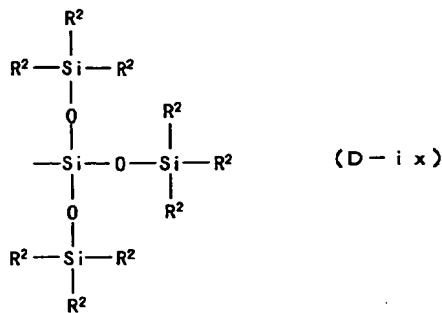
[0101] この場合、(D)成分の不飽和化合物において、上記一般式(D-i)～(D-x)の構造単位の総含有量(重量%)は、この不飽和化合物の分子量に対して12重量%以上であり、これは下記数式により計算される。

[0102]

【数1】



(R<sup>1</sup>は上記と同じ基である。)



(R<sup>2</sup>は上記と同じ基である。)



\*

$$\text{構造単位の含有量} = \sum_{\substack{\text{式 (D-x)} \\ \text{式 (D-i)}}} \left( \frac{(\text{D-i}) \sim (\text{D-x}) \text{構造単位部分の式量} \times \text{その数}}{\text{不飽和化合物の分子量}} \right) \times 100$$

[0103] この場合、上記一般式(D-i)～(D-x)の構造単位の合計の式量を不飽和化合物の分子量で割った値に100を掛けて重量%表示とする。なお、不飽和化合物に分子量分布がある場合は、数平均分子量を用いる。

[0104] 本発明においては、(D)成分の不飽和化合物中に少なくとも1種類の上記一般式(D-i)～(D-x)の構造単位を合計で12重量%以上含むことが必要であり、好ましくは18重量%以上、より好ましくは30重量%以上である。この場合、上限値は特に制限されないが98重量%以下であることが好ましい。これにより(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムのヒドロシリル化架橋密度を向上させることができる。なお、これら(D-i)～(D-x)の構造単位と上記式(2)～(7)の単位とを合せて100重量%とすることができる。

[0105] 上記(D)成分の不飽和化合物は150～1×10<sup>7</sup>の幅広い分子量で効果が認められる。分子量が150未満では動的架橋温度で蒸発しやすいものが多く、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムに分散含浸させることができ難くなる場合がある。また、分子量が15.0未満では上記一般式(D-i)～(D-x)の構造単位をもつことができないためと思われるが、ゴムの架橋密度を向上させることができない場合がある。

[0106] このように、分子量中に少なくとも上記一般式(2)～(7)で示した少なくとも1つの不飽和基を持ち、かつ分子量に対して上記一般式(D-i)～(D-x)の構造単位を合わせた式量が12重量%以上である不飽和化合物が、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムのヒドロシリル化架橋を促進できるものである。なお、上記一般式(D-viii)は、(D-5)及び(D-6)の不飽和基と同じものである。

[0107] 上記(D)成分の不飽和化合物の添加量は、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して0.05～5.0重量部、より好ましくは0.2～2.0重量部である。不飽和化合物の添加量が少なすぎるとオルガノハイドロジエンポリシロキサンと白金系触媒からなるブランクの架橋剤系に対して優位性が小さくなる。一方、多すぎると反応速度は極端に速まるが、オルガノハイドロジエンポリシロキサンの大部分がこの不飽和化合物との反応に消費され、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムの架橋度の低下が発生する。

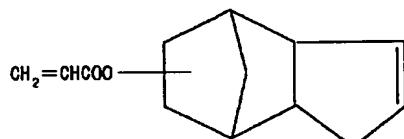
[0108] 上記(D)成分の不飽和化合物のうち、(D-1)成分のアクリロイル化合物及び(D-2)成分のメタクリロイル化合物としては、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、イソステアリルアクリレート、イソステアリルメタクリレート、ラウリル

アクリレート、ラウリルメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 8-ノナンジオールジアクリレート、1, 8-ノナンジオールジメタクリレート、3-メチル-1, 5-ヘキサンジオールジアクリレート、3-メチル-1, 5-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジア<sup>10</sup>

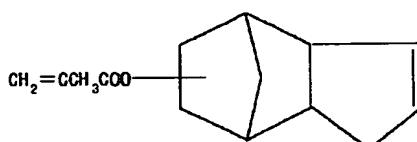
\*クリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、下記一般式(J-1)～(J-3)で示される化合物(以下、アクリロイル、メタクリロイルを同時に記載する)、下記一般式(J-4)等で示される(メタ)アクリロイル化合物、下記一般式(J-5)、(J-6)等で示されるシリコーン系(メタ)アクリロイル化合物、下記一般式(J-7)～(J-15)等で示されるウレタン(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

【0109】

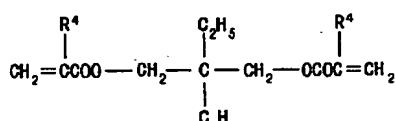
【化24】



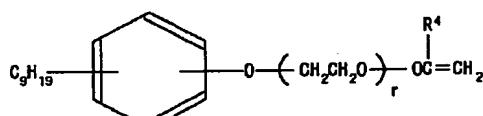
(J-1)



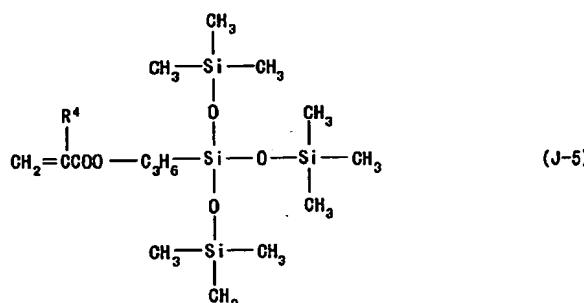
(J-2)



(J-3)

(式中、R<sup>4</sup>は水酸基又はメチル基である。)

(J-4)

(式中、R<sup>4</sup>は上記と同じ基であり、rは0～5の数を示す。)

(J-5)

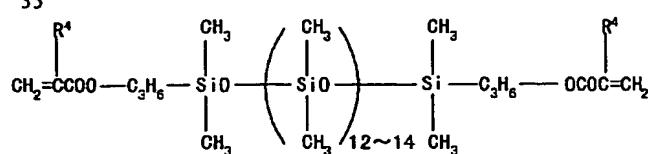
(式中、R<sup>4</sup>は上記と同じ基である。)

【0110】

【化25】

(19)

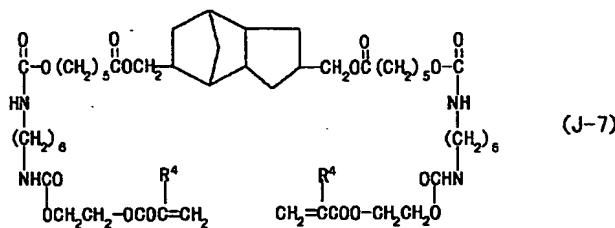
35



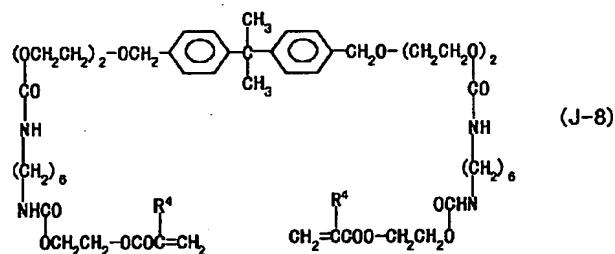
36

(J-6)

(R4は上記と同じ基である。)



(R4は上記と同じ基である。)



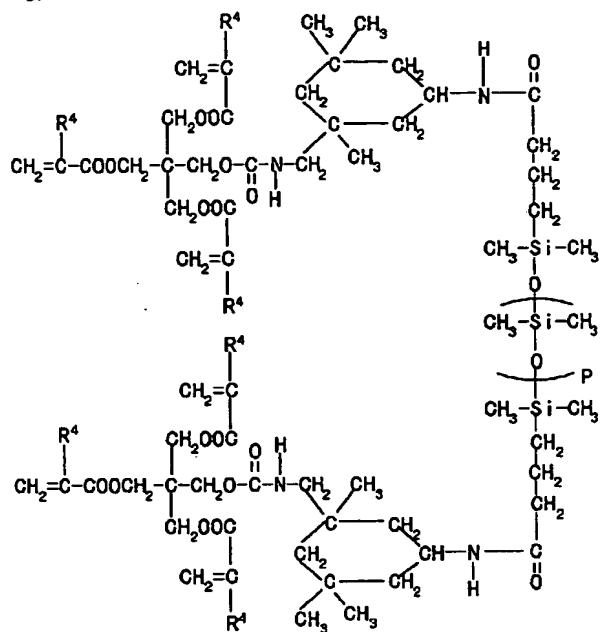
(R4は上記と同じ基である。)

【0111】

【化26】

(20)

37

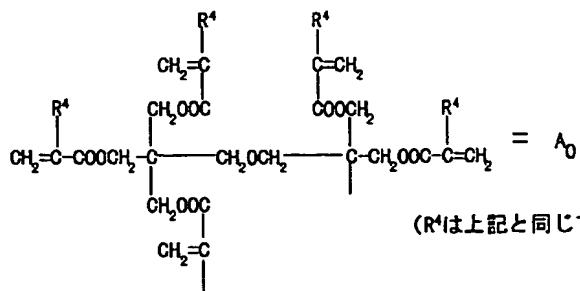
(R<sup>4</sup>は上記と同じ、Pは11～13の数を示す。) (J-9)

[0112]

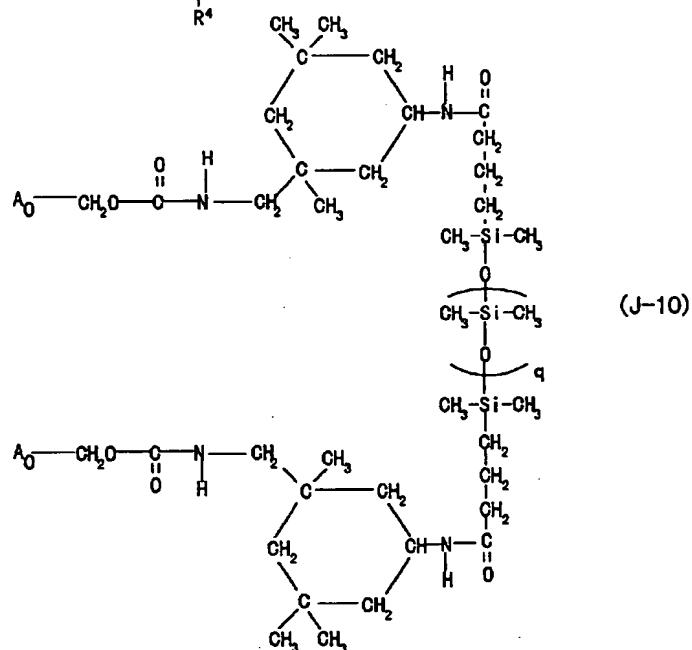
[化27]

39

(21)



(R<sup>4</sup>は上記と同じである。)



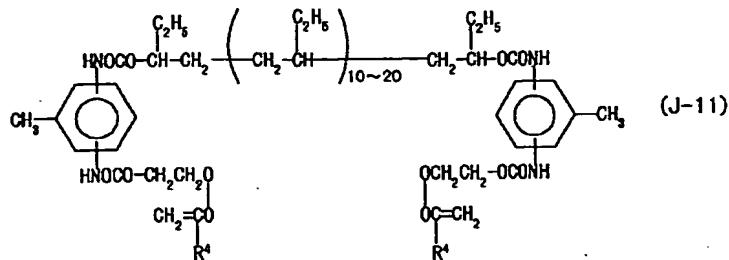
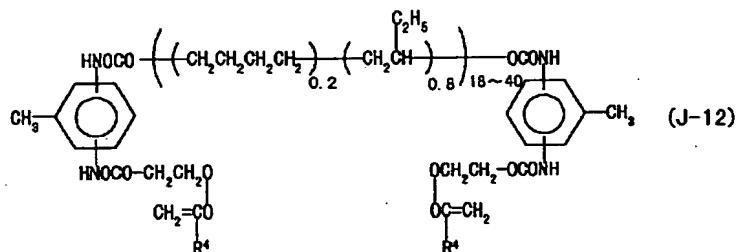
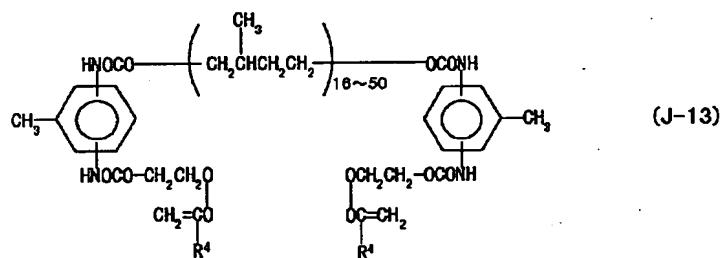
(J-10)

(q=11~13)

[0113]

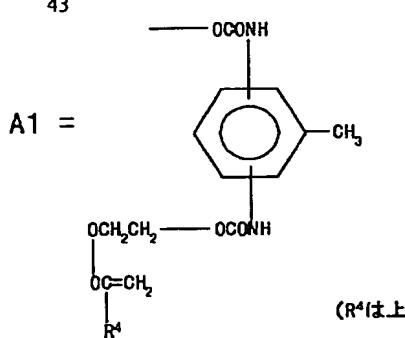
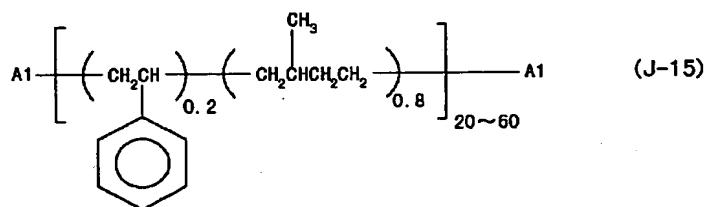
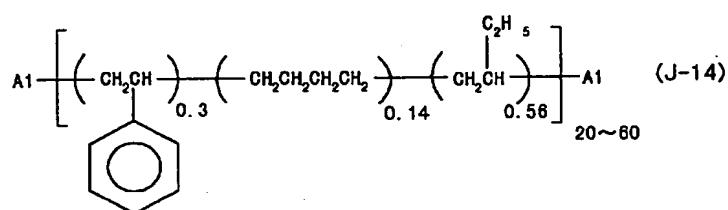
〔化28〕

41

(R<sup>4</sup>は上記と同じである。)(R<sup>4</sup>は上記と同じである。)(R<sup>4</sup>は上記と同じである。)

43

44

(R<sup>4</sup>は上記と同じ基である。)

【0115】なお、これら化合物においてR<sup>1</sup>としては水素原子又はメチル基である。

【0116】(D-3)成分の不飽和ポリエステルアルキッドとしては、下記一般式(J-16), (J-1

7)などのフマル酸系不飽和ポリエステルアルキッドが挙げられる。

【0117】

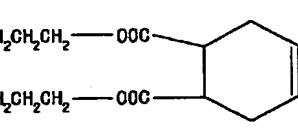
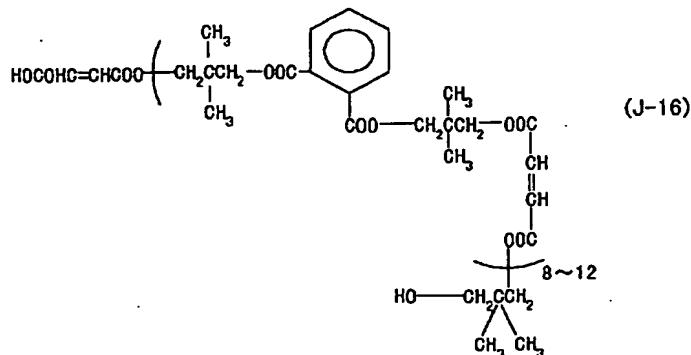
【化30】

(24)

45

特開2001-139695

46

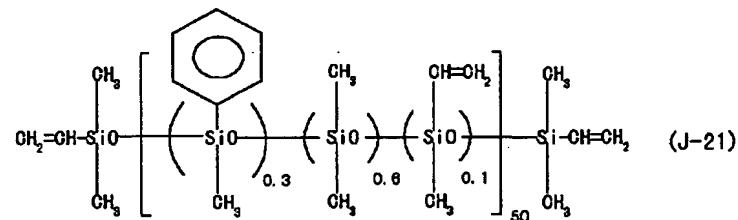
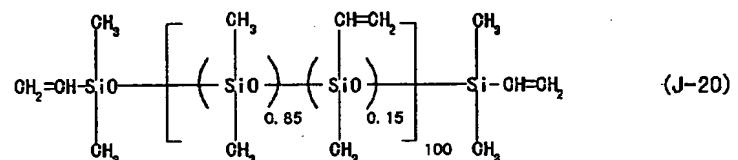
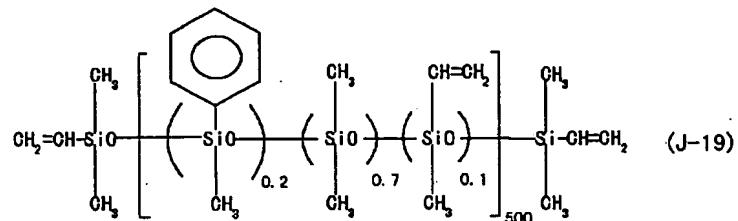
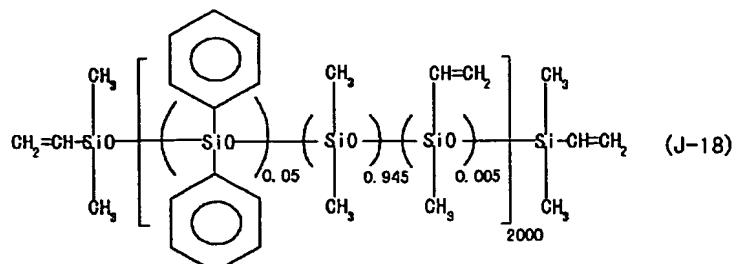


(J-17)

【0118】(D-4)成分のビニルポリシロキサンとしては、下記一般式(J-18)～(J-21)などが挙げられる。

【0119】

【化31】



〔0120〕(D-5)成分の1, 4-結合のイソブレン重合体としては、例えば天然ゴム、イソブレンゴム、液状イソブレン重合体、スチレン-イソブレン共重合体(SIS)、ブチルゴム及びこれらの部分水素添物等の1, 4-結合のイソブレン(共)重合体などが挙げられる。

〔0121〕(D-6)成分の1,4-結合のブタジエン重合体としては、例えばブタジエンゴム、液状ブタジエン重合体、スチレン-ブタジエンゴム(SBS)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びこれらの部分水素添物等の1,4-結合のブタジエン(共)重合体などが挙げられる。

〔0122〕これら(D)成分の不飽和化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。使用する不飽和化合物の種類により、ゴム弾性及びその低温特性、機械強度、耐油性をオルガノハイドロジエンポリシロキサンと白金系触媒高濃度の二成分からなる架橋系を用いたヒドロシリル化架橋オレフィン系TPVと比較して、向上させることができる。

[0123] 例えば、ゴム弾性や低温特性を付与する場

40

場合には、上記一般式  $(D - i v)$ ,  $(D - i x)$ ,  $(D - v i i i)$  で示される構造を持つ不飽和化合物が好ましい。機械強度を付与する場合には上記一般式  $(D - i i)$ ,  $(D - v i)$ ,  $(D - i)$ ,  $(D - v i i i)$  で示される構造を持つ不飽和化合物が好ましい。耐油性を付与する場合には上記一般式  $(D - i v)$ ,  $(D - i x)$  で示される構造を持つ不飽和化合物が好ましい。

〔0124〕上記(B), (C), (D)の三成分からなる本発明のヒドロシリル化架橋剤系は、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムと、(A-2)成分のポリブロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体から選ばれた少なくとも1種類の重合体が高分散された混合物を、動的な熱処理の下で、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを選択的に高速で高度に架橋することによって、(A-2)成分をマトリックスとし、(A-1)成分のゴムを微小粒径の島として高分散された構造を高い生産性で形成させることができると共に、これを固定化することができる。

[0125] 本発明においては、(D) 成分の不飽和化

合物と (B) 成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンの高速反応性を応用し、(A-1) 成分のエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムのヒドロシリル化架橋反応の高速高度化を実現することができる。

【0126】そして、上記 (D) 成分の不飽和化合物と (B) 成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンの高速反応性の利用は、(A) 成分の混合物をヒドロシリル化架橋剤系の存在下で、動的に熱処理して、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を得る製造方法において、どのような製造形態（添加順序、混練方法）をとっても、ヒドロシリル化架橋剤系に (D) 成分の不飽和化合物が存在しない場合に比較して、優位性が認められるものである。

【0127】更に、本発明においては、(A-1)、(B)、(C)、及び (D) 成分の出会い易さ（衝突確率）に着目した新規なヒドロシリル化架橋剤系の添加方法、混練方法並びに組成選択を行うことによって、より効果的に (C) 成分の添加量の削減や (A-1) 成分のヒドロシリル化架橋反応の高速高度化、構造形成、固定化に寄与することができる。

【0128】この場合、架橋剤系の添加方法及び混練方法は、(A-1) 成分と (A-2) 成分の良分散した混合物ができた後、(B) 成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンと (C) 成分のヒドロシリル化触媒、特に白金系触媒が、動的熱処理下で初めて出会うようになると、しかも (B) 成分と (C) 成分とを直接混合することなく、(A-1) 成分と (A-2) 成分の良分散混合物の仲添えを介するように混合分散することが好ましい。これは、(B) 成分と (C) 成分とを直接混合すると、水素ガスが発生し（加水分解）、更には縮合し、架橋剤として働く樹脂状のシロキサンに一部が変質してしまう危険性があるからである。

【0129】従って、本発明において、(A-1) 成分と (A-2) 成分の良分散した混合物を造る際、(B) 成分も一緒に混練分散しておけば、(B) 成分と (C) 成分とが高濃度で接触することはない。また、(A-1) 成分と (A-2) 成分との混合物を作製した後に、この混合物に (B) 成分を混練分散させてから (C) 成分を添加する方法も (B) 成分と (C) 成分とが高濃度で接觸することができないので好ましい。この場合、(C) 成分を (A-1) 成分と (A-2) 成分と一緒に混練するのは望ましくない。即ち、(C) 成分は、(A-1) 成分と (A-2) 成分とを良分散させるための熱により、流動性のある溶剤変性錯体が壊れて、固化、凝集し、触媒活性が低下する恐れがあるため、(C) 成分は架橋反応を開始させる最終的な動的な熱処理の下で添加混合することが推奨される。

【0130】また、(D) 成分の不飽和化合物は、(C) 成分を添加する前、又は (C) 成分と同時に添加

する。更に、(D) 成分の不飽和化合物の分子量が 10 以上である場合、その分散性を高めるために (A-1)、(A-2) 成分、又は (A-1)、(A-2) 成分及び (B) 成分と共に混練することが望ましい。

【0131】(D) 成分の不飽和化合物を (C) 成分と同時に動的な熱処理の下で添加混練する場合、予め、(C) 成分と (D) 成分を混合分散させておき、これを (A-1)、(A-2)、(B) 成分の混練物に添加混練することが特に好ましい。(D) 成分の不飽和化合物は (C) 成分の溶剤変性錯体との相溶性又は分散性が良く、(C) 成分の溶剤変性錯体を (D) 成分に安定に分散させておくことができることから、動的な熱処理の熱による (C) 成分の錯体の乾燥固化による分散性の低下や触媒活性の低下を防止することができる。

【0132】また、動的な熱処理工程における (C) 成分と (D) 成分の分散時間（出会いの時間）を省くことができる。更に、(D) 成分の不飽和化合物は、(A-1)、(A-2)、及び (B) 成分との相溶性にも優れる分子構造を持つことから、(C) 成分の (A-1)、(A-2)、及び (B) 成分の混練物に対する浸透分散性を高めることができる。従って、架橋反応に関与する (A-1)、(B)、(C)、及び (D) 成分の出会いを容易にし、動的な熱処理工程時間を短縮する効果がある。

【0133】上記 (D) 成分の不飽和化合物を (A-1)、(A-2)、及び (B) 成分と共に混練する場合も、(C) 成分は同一又は異種の (D) 成分で希釈したものを動的な熱処理の下で添加混練するか、又は上記 (D) 成分の不飽和化合物の一般式 (D-i) ~ (D-x) と同一の構造単位を持つ飽和化合物 [(E) 成分の希釈剤用飽和化合物] で (C) 成分を希釈したものを動的な熱処理の下で添加混練することが好ましい。

【0134】このような (E) 成分の希釈剤用飽和化合物としては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、バラフィン系オイル、エチレン- $\alpha$ -オレフィン-コオリゴマー、ステアリン酸系エステル、ラウリン酸系エステル、モンタン酸系エステル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル又はC<sub>11</sub>~C<sub>11</sub>の高級アルコール等のフタル酸エステル；n-ヘキシルアルコール、インヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキサノール、イソノリルアルコール、デシルアルコール等のC<sub>6</sub>~C<sub>11</sub>のアルコールからなるトリメリテイトやピロメリテイト；2,2-ジメチル-1,3-ブロバンジオール、2,2-ジエチル-1,3-ブロバンジオールなどのC<sub>6</sub>~C<sub>11</sub>の分歧グリコール及び2-エチルヘキサノール、イソノリルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ラウリル酸等のC<sub>6</sub>以上の末端停止成分からなるアジピン酸ポリエステル；ポリブタジエンの完全水素添加物、ポリイソブレンの完全水素

添加物、ポリエチレン、エチレン-プロピレンやエチレン-ブテン等のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-共重合体、SEBS、SEPS、SEBC、CEBCなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0135】この場合、上記(C)成分のヒドロシリル化触媒の熱による失活を防止するために、好ましくは150°C未満、更に好ましくは100°C未満で混練混合することが好ましい。この温度で混練混合することができない(E)成分、又は(E)成分と(D)成分の混練物は、破碎、粉碎、造粒などを行ってから、(C)成分と混合付着する必要がある。従って(E)成分の希釈剤用飽和化合物は、特に液体やゴム様の化合物であることが好ましい。

【0136】なお、上記(E)成分の希釈剤用飽和化合物は、(C)成分を予め(D)成分と混合して用いる場合、(C)成分と(D)成分の濃度を調整するための好適な希釈剤でもある。

【0137】上記(E)成分の希釈剤用飽和化合物の添加量は、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して0.1~50重量部、好ましくは0.5~50重量部である。

(E)成分が少なすぎると、(D)成分と併用できない場合、(C)成分の分散効果や熱防止効果が薄れる場合がある。一方、多すぎると本発明のヒドロシリル化架橋オレフィン系TPVを構成する他の成分により調整しようとしても、特性又は成形性が悪くなる場合がある。

【0138】本発明においては、必要に応じて、(F)成分として鉱物油系軟化剤や合成油系軟化剤を用いることができる。この(F)成分の軟化剤としては、得られるTPVの透明性、明色性、耐候性、耐熱性などを損なうことがないものが好適である。例えばパラフィン系プロセスオイル、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-コオリゴマーなどを用いることができる。

【0139】また、動的架橋の前に軟化剤を混合する場合は、軟化剤としては、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物のN、S、Pとしての濃度が0.3重量%未満であるものを用いることが望ましい。例えば、脱ろう、溶剤抽出、水素化などの処理を多く受けて造られる汎用のパラフィン系プロセスオイル、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-コオリゴマーなどの合成油を用いることができる。

【0140】上記(F)成分の軟化剤は、後述する工程I又は工程IIで供給して用いることができる。また、予め(A-1)成分と混合した油溶エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとして用いることができる。

【0141】この(F)成分の軟化剤は、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して0~150重量部添加することにより、得られるTPVの硬さなどの特性や流動性を

調整することができる。

【0142】更に、本発明の組成物には、強度やゴム弾性を高めるために、(B)成分と(A)成分とを混練する際に、必要に応じて、(G)成分として煙霧性シリカ、沈降性シリカ等の合成シリカ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、FEF、HAF等のカーボンブラック、クレー、タルクなどの微粉末を添加することが好ましい。これらの中でも物性、着色性の点から合成シリカが好ましい。合成シリカとしては比表面積が50m<sup>2</sup>/g以上、特に75~500m<sup>2</sup>/gのものを用いることが好ましい。また、シリカ表面の水酸基をジメチルジクロルシラン、ヘキサメチルジシランで封鎖処理したものも好適に用いることができる。

【0143】この(G)成分の微粉末の添加量は(A-1)成分100重量部に対して好ましくは5~150重量部、より好ましくは10~80重量部である。(G)成分の微粉末の添加量が少なすぎると動的架橋速度の増加とゴム弾性、低クリープ性、機械強度、耐候性、耐熱性、耐油性などの特性が得られない場合がある。一方、多すぎるとTPVの特性が低下したり、成形性が悪くなる場合がある。

【0144】なお、白金系触媒が供給される系に、ルイス塩基の化合物が存在すると、このルイス塩基は白金系触媒に配位して触媒をブロックしてしまう。この場合、ルイス塩基は熱や剪断により除くことができるが、多量のルイス塩基の存在は触媒濃度を下げたことに等しく、時間的ロスを招くので好ましくない。

【0145】本発明のヒドロシリル化架橋TPV組成物或いは配合物は、上記(A)、(B)、(C)、(D)成分、及び(E)、(F)、(G)成分の他に、更に必要に応じてヒドロシリル化反応制御剤、造核剤、外滑剤、内滑剤、光安定剤、酸化防止剤、着色剤、難燃剤、補強剤、增量剤、難燃剤、導電剤、熱伝導剤、帯電防止剤、絶縁剤、銅害防止剤、発泡剤、摺動剤、接着性向上剤などを含有することは任意とされる。

【0146】次に、本発明に係るオレフィン系TPV組成物の製造方法について説明する。本発明のオレフィン系TPV組成物の製造方法は、上記(A-1)、(A-2)及び(B)成分からなる混合物、又は上記(A-1)、(A-2)、(B)及び(D)成分からなる混合物に、上記(C)成分と(D)成分又は上記(C)成分を加えて、動的に熱処理するものである。

【0147】本発明の製造方法によれば、(A-1)、(A-2)、及び(B)成分の混練工程、又は(A-1)、(A-2)、(B)、及び(D)成分の混練工程(以下、「工程I」という)を経た後、(C)成分と(D)成分の添加機構又は(C)成分の添加機構(以下、「添加機構I」という)が接続された動的な熱処理工程(以下、「工程II」という)を持つ、シンプルな連続製造ラインが可能になるものである。

【0148】このような本発明の製造ラインの一例としては、図1に示したもののが好適である。

【0149】図1中1は、加圧ニーダーであり、この加圧ニーダー1は(A-1)、(A-2)、及び(B)成分の混練、又は(A-1)、(A-2)、(B)、及び(D)成分の混練を行い、混練工程(工程I)を構成する。加圧ニーダー1により混練された混練物を二軸で受けてフィードし、途中から一軸で押出す二軸押出機とギャボンプ3とを組み合わせて送り機構2が構成されている。この送り機構2と連結して動的熱処理工程(工程II)を行う同方向二軸押出機4とから製造ラインが形成されている。なお、5は、固形の(C)成分と(D)成分との混合物、(C)成分と(D)成分と(E)成分との混合物、又は(C)成分と(E)成分との混合物を添加するための定量ポンプである。

【0150】この場合、工程Iから工程IIに移行する際、工程Iの混練物を一旦造粒し、この造粒物と(C)成分と(D)成分、又は(C)成分をミキサーで攪拌し、造粒物の回りに付着させることは、工程IIが受け持つ(C)成分と(D)成分又は(C)成分の分散の負担を軽減できる点から好ましいが、別途造粒工程、付着工程を設ける必要があることから、設備数の増大を招くと共に、連続性に欠け自動化することが困難であるという欠点もある。

【0151】本発明の製造方法は、(D)成分及び(E)成分の(A)成分や(B)成分への良分散性、良相溶性の利用、並びに(D)成分と(B)成分の高速反応性を利用することによって、生産性や設備費を犠牲にする造粒工程、付着工程を設ける必要がないという利点を有するものである。

【0152】上記(C)成分と(D)成分との混合物、(C)成分と(D)成分と(E)成分との混合物、又は(C)成分と(E)成分との混合物の性状は、ペレット、粉碎物、粉体などの固体状又は液体状となる。分散性及び工程IIへの供給定量性の点から、固体状よりも液体状の方が優れており望ましい。また、(C)成分を希釈する際、(D)成分及び(E)成分が液体状であれば容易に攪拌分散できることから、工程IIへの供給用の(D)成分及び(E)成分は液体状であることが更に望ましい。なお、(D)成分及び(E)成分を高粘度固形物とした場合、(C)成分を分散させる混練工程が必要となる。また固形物と液体を複合して使用する場合、混練工程又は固形物を溶解させる工程が必要となる。

【0153】上記工程IIへの供給用の(C)、(D)、及び(E)成分が液体状である場合、(D)成分と(E)成分の全量を(A-1)成分100重量部に

対して50重量部以下、より好ましくは25重量部以下に抑えることが好ましい。50重量部を超えるといふら相溶性がよいといつても、また圧入しても、工程IIで(A)成分と(B)成分の混練物に注入する際に、スリップが発生して分散性が低下する場合がある。なお、液体状の(D)成分を25～50重量部程度添加する場合には、工程Iで大部分の(D)成分を混練するか、又はシリカ微粉末等と混合してスラリーとしてから、工程Iへ供給することが好ましい。

【0154】上記(B)成分は、前記工程Iで(A)成分と混練することが好ましい。この際、(G)成分のシリカ、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの微粉末を(A-1)成分100重量部に対して5～150重量部、より好ましくは10～80重量部併用することが好ましい。

【0155】上記(G)成分の工程Iでの混練方法は、(B)成分を(G)成分の微粉末に担持させてから、(A)成分と混練することが好ましい。また(A-1)成分と(B)成分と(G)成分の微粉末を先に混練してから、これに(A-2)成分を添加混練することも好ましい。

【0156】上記(G)成分の微粉末添加による効果は、(G)成分の微粉末による(A-1)成分の補強効果、(B)成分と(G)成分の微粉末の同時添加による分散性の向上が更に補強効果を生じること、微粉末表面に吸着されている水分子や微粉末表面のシラノール基によって(B)成分が(G)成分の微粉末に固定された[(B)成分の加水分解と(G)成分の微粉末シラノール基との縮合]ハイブリットな構造を形成していることが原因であると考えられる。

【0157】本発明のヒドロシリル化架橋TPV組成物は、(A-1)成分と(A-2)成分とからなる混合物を(B)、(C)、及び(D)成分の存在下で、動的に熱処理することにより製造される。

【0158】この場合、(B)、(C)、及び(D)成分からなる本発明のヒドロシリル化架橋剤系は、架橋反応の高速性と架橋構造の完成度において、(B)、(C)、及び(D)成分の希釈、他剤への担持などの前処理、(B)、(C)、及び(D)成分を(A)成分に存在させる方法、順序、或いは(A-1)成分と(A-2)成分とからなる混合物の調整方法、動的な熱処理方法、又は(A-1)成分と(A-2)成分とからなる混合物の製造及び動的な熱処理を行うための溶融混練機の種類などの製造条件に左右されることなく、ブランクの(B)及び(C)成分からなるヒドロシリル化架橋剤系に比べて優れている。

【0159】本発明の製造方法において、特に、優れた性能及び生産性を求める場合には、(A-1)、(A-2)、及び(B)成分の混練工程又は(A-1)、(A-2)、(B)、及び(D)成分の混練工程(工程I)

を経た後、(C)成分又は(C)成分と(D)成分の混合物を、動的な熱処理工程(工程II)で添加し、(A-1)、(A-2)、(B)、(C)、及び(D)成分が出会い、(A-1)成分がヒドロシリル化架橋し、TPVの構造形成を行う製造方法が推奨される。

【0160】この場合、上記工程I、工程IIは、同一の1つの混練機、同一種又は異種の複数の混練機を用いて、その操作を行うことができる。

【0161】上記工程I、工程IIに使用する溶融混練機は、例えば加圧ニーダー、ハンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、二軸押出機、ロール等が挙げられる。

【0162】なお、 $10 \sim 10^{-1} \mu\text{m}$ オーダーの(A-1)成分の架橋体微分散を実現するには、工程I、工程IIとともに、最大剪断速度 $50 \text{ sec}^{-1}$ 以上の混練機を使用することが好ましい。

【0163】本発明の製造方法においては、工程Iの分散が、工程IIで形成する(A-1)成分の架橋体の分散状況を決定する一要因となる。

【0164】工程Iの混練機の最大剪断速度は $50 \sim 2000 \text{ sec}^{-1}$ 、好ましくは $100 \sim 2000 \text{ sec}^{-1}$ である。最大剪断速度が小さすぎると、分散が不十分になりやすく、混練時間が長く必要となり、生産性も低下する場合がある。

【0165】上記(A-2)成分が結晶を有する場合、融点未満の混練は剪断による(A-2)成分のバルク体の破碎に、融点以上の混練は結晶部の溶融に効果があることから、工程Iは、樹脂温度 $25 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 240^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100 \sim 220^\circ\text{C}$ で混練することが生産性の点から好ましい。樹脂温度が高すぎると分解、劣化、着色を招く場合がある。

【0166】工程IIの動的な熱処理は $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $130 \sim 250^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $140 \sim 220^\circ\text{C}$ の温度調節下の混練機で行われる。また、動的な熱処理終了直後の樹脂温度は、好ましくは $170 \sim 330^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $170 \sim 270^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $200 \sim 250^\circ\text{C}$ である。処理時間は $20 \sim 180 \text{ sec}$ の短時間で終了する。 $600 \text{ sec}$ 程度の時間処理を行っても、TPVの特性や成形性に支障が生じることはないが、生産性の面からは無駄となる場合がある。

【0167】工程IIの混練機の最大剪断速度は、 $50 \sim 2000 \text{ sec}^{-1}$ 、好ましくは $100 \sim 1500 \text{ sec}^{-1}$ である。工程IIにおいて、多量の工程Iの混練物を処理する場合、バッチ式の混練機に比較して、少量の工程Iの混練物を連続的に処理して生産量を高めることができ二軸押出機を用いた方が、(C)成分及び(D)成分の分散速度を高めることができるので望ましい。

【0168】二軸押出機を用いる場合、工程Iの混練物

と(C)成分と(D)成分の混合物又は(C)成分に与える比エネルギーが $0.1 \sim 1.5 \text{ kWh/kg}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1.0 \text{ kWh/kg}$ であり、スクリューの充満率が $40 \sim 100\%$ の高充填であることが望ましい。

【0169】工程IIで二軸押出機を用いて(C)成分と(D)成分の混合物又は(C)成分を添加する場合、添加機構Iとして、例えば多連プランジャーポンプ、ギヤポンプ、ダイヤフラムポンプ、スクリューポンプ、重量式フィーダーや容量式フィーダーなどから、添加物の形態(液体、固溶体、固体)に応じて、適正なフィード装置を選択して、定量供給することが好ましい。

【0170】また、工程Iと工程IIを、例えば、工程Iの混練物を二軸で受けてフィードし、途中から一軸で押出す二軸押出機やこれにギヤポンプを併用した送り機構を接続して、工程Iと工程IIを連続的に処理する方法は、本発明のヒドロシリル化架橋剤系の分散性や反応性を利用した、最も生産効率の高い製造方法である。このような生産効率の高い製造方法として、前記図1に示した製造ラインによる製造方法が挙げられる。

【0171】その他の添加剤は、本発明に目的及びその効果の発現しやすさを考慮して、工程I、工程II又はこれらの中間工程で、添加混練する。また、反応制御の目的以外で触媒毒となるような化合物や、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)、(F)、及び(G)成分の分散性を損なう化合物、又は長時間の熱や剪断処理に不向きな化合物を添加する場合は、工程IIの動的な架橋反応が十分進行してから、同一の混練機又は別工程で添加混練する。

【0172】このようにして得られる本発明のオレフィン系TPV組成物は、工程IIの押出機先端にダイスを設けて直接成形品に加工することができる。また予め、オレフィン系TPV組成物をバルク状、ペール状、シート状、ペレット状、粉状などに成形してから、これを成形工程に送って押出成形法、ブロー成形法、射出成形法、回転成形法、プレス成形法、カレンダーロール法等の通常の成形法により成形品に加工することができる。

【0173】本発明のオレフィン系TPV組成物は、優れたゴム弾性、低クリープ性、柔軟性、機械強度、着色性、耐退色性、耐候性、耐熱性、耐油性、成形加工性を有しており、自動車部品、家電部品、電線被覆材、医療部品、包装材、玩具、及び履物などの各種成形品に幅広く加工することができるものである。

【0174】特に、自動車部品としては、例えばドアガラスアウターウェザストリップ(ベルトモール)、ドアガラスインナーストリップ(インナーモール)、サンルーフウェザストリップ、ドア周りのウェザストリップ、ドア下モール、窓周りの各種モール、アウトサイドミラーバッキン、グラスランチャネル、ドリップモールなどの外装部品や、インバネ、ドアトリム、ヘッドレス

57

ト、シートベルトカバー、エアーバッグカバー、アームレスト、シフトレバーノブ、各種のリットカバー、アシストグリップ等の内装部品などに用いることができる。

【0175】

【実施例】以下、実施例と比較例及び参考例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0176】【実施例1、比較例1】実施例1と比較例1は、(D)成分の不飽和化合物として適正なものと、\*

(A-1)成分:エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム

(商品名: E-671F 住友化学株式会社製) 100重量部

ML<sub>1,1</sub> (121°C) = 64

エチレン含量 = 58重量%

プロピレン含量 = 37重量%

ヨウ素価 = 10

非共役ジエンの種類 エチリデンノルボルネン (ENB)

(A-2)成分:プロックタイプポリプロピレン 22重量部

(商品名: J-452HP 出光石油化学株式会社製)

MFR = 3.5 g/10 min

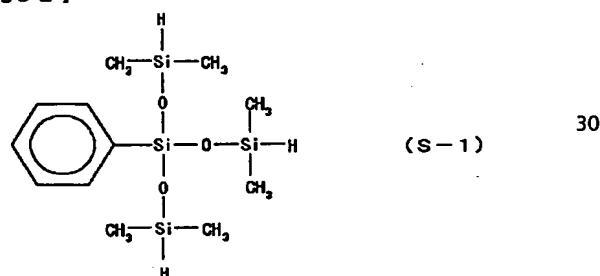
荷重たわみ温度 = 105°C

(A-2)成分:メタロセン系触媒で重合されたリニア低密度ポリエチレンコ-18重量部

(商品名: SP-2040 三井化学株式会社製)

(B)成分:下記一般式(S-1)で示されるオルガノハイドロジエンポリシリカサン 4重量部

※【0179】



※

(C)成分:塩化白金酸とビニルシリカサンとのコンプレックス

(白金濃度 = 0.5重量%)

0.3重量部 (白金金属換算で  $1.5 \times 10^{-3}$ )

(商品名: Cat-PL-50T 信越化学工業株式会社製)

なお、一部の比較例において部数が異なる場合がある。

(F)成分:バラフィン系プロセスオイル 36重量部

(商品名: ダイアナプロセスオイル PW-90 出光興産株式会社製)

(G)成分:比表面積  $230 \text{ m}^2/\text{g}$  の沈降質シリカ 30重量部

(商品名: ニブシリル LP 日本シリカ株式会社製)

また、(D)及び(E)成分としては、下記表1に示したもの用いた。

【表1】

58

\*除外されるもの及び(D)成分の不飽和化合物を添加しない場合を比較実施したものである。即ち、(D)成分の不飽和化合物の不飽和基の種類、構造種の特定と1分子中の特定構造の含有量に関するものである。

【0177】TPV組成のうち共通成分として、下記(A-1)、(A-2)、(B)、(C)、(F)、(G)成分、及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) 1重量部を用いた。

【0178】

	Oal-PL- 50T(白金 金属接着 構成重量 部)	化合物名	不飽和化合物						希素剤(E)	
			分子量 又は数 平均分 子量	脂肪族不飽和基		特定構造単位		構成 重量 部		
				種類	1分子中 の数	種類	合計 含有量 (重量%)	化合物又 は商品名	構成 重量 部	
実施例 1-1	$1.5 \times 10^{-3}$	ウレタンアクリレート-1	1157	D-1 D-2	合計4	D-1 D-II	28.3	2	なし	0
実施例 1-2	$1.5 \times 10^{-3}$	ウレタンアクリレート-2	1385	D-1 D-2	合計4	D-1 D-II	23.7	2	なし	0
実施例 1-3	$1.5 \times 10^{-3}$	ウレタンアクリレート-3	1613	D-1 D-2	合計4	D-1 D-II	20.3	2	なし	0
比較例 1-1	$1.5 \times 10^{-3}$	ウレタンアクリレート-4	1493	D-1 D-2	合計4	D-II	10.7	2	なし	0
比較例 1-2	$1.5 \times 10^{-3}$	ウレタンアクリレート-5	1031	D-1 D-2	合計4	なし	0	2	なし	0
実施例 1-4	$1.5 \times 10^{-3}$	ウレタンアクリレート-6	2009	D-1 D-2	合計4	D-IV	50.8	2	なし	0
実施例 1-5	$1.5 \times 10^{-3}$	ウレタンアクリレート-7	850.0	D-1 D-2	合計4	D-I	28.6	2	なし	0
実施例 1-6	$1.5 \times 10^{-3}$	ポリブタジエン-1	1100	D-6 H-1	3.0 17.2	D-VII	15	2	なし	0
比較例 1-3	$1.5 \times 10^{-3}$	ポリブタジエン-2	2000	D-6 H-1	3.6 33.2	D-VII	10	2	なし	0
実施例 1-7	$1.5 \times 10^{-3}$	ポリブタジエン-3	2000	D-6 H-1	5.6 31.4	D-VII	15	2	なし	0
比較例 1-4	$1.5 \times 10^{-3}$	ポリブタジエン-4	120000	D-6 H-1	177 2041	D-VII	8	2	なし	0
実施例 1-8	$1.5 \times 10^{-3}$	ポリブタジエン-5	$10^{25} \sim 10^{43}$ (H-1)	D-6 1 $\times 10^5$ 程度	94 以上	D-VII	94 以上	2	なし	0
比較例 1-5	$1.5 \times 10^{-3}$	アリルエステル-1	1325	アリル	6	D-I	18.0	2	なし	0
比較例 1-6	$1.5 \times 10^{-3}$	樹脂系炭化水素樹脂-1	460	H-2	1.5	D-II D-VII	80 以上	2	ダイアナ プロセス オイル PW-90	0.5
比較例 1-7	$1.5 \times 10^{-3}$	なし	-	-	-	-	-	0	ダイアナ プロセス オイル PW-90	2

【0180】(D)成分のアクリルとメタクリル化合物 \* 【0181】

(ウレタンアクリレート)としては、具体的には、下記

【表2】

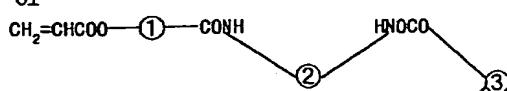
表2及び下記一般式T-1で示したもの用いた。 \*

	性状	全体構造	詳細構造		
			①	②	③
ウレタンアクリレート-1	液体	化式T-1	化式①-1	化式②-1	化式③-1, n=1
ウレタンアクリレート-2	液体	化式T-1	化式①-1	化式②-1	化式③-1, n=2
ウレタンアクリレート-3	液体	化式T-1	化式①-1	化式②-1	化式③-1, n=3
ウレタンアクリレート-4	液体	化式T-1	化式①-1	化式②-2	化式③-1, n=2
ウレタンアクリレート-5	液体	化式T-1	化式①-1	化式②-2	化式③-2
ウレタンアクリレート-6	液体	化式T-1	化式①-1	化式②-2	化式③-3
ウレタンアクリレート-7	液体	化式T-1	化式①-1	化式②-1	化式②-1

【0182】

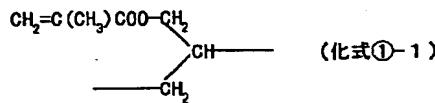
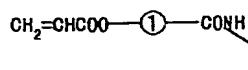
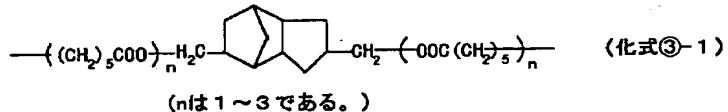
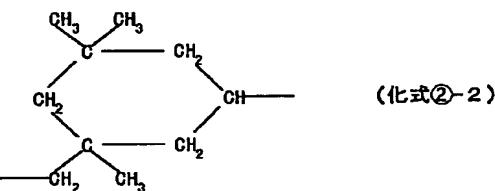
【化33】

61

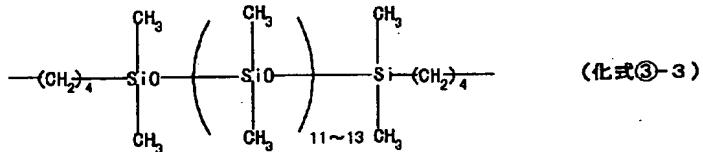


62

(T-1)

—(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>— (化式②-1)

(nは1~3である。)

—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—OOC—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>— (化式③-2)

【0183】また、(D)成分のブタジエン重合体としては、具体的には、下記表3に示したもの用いた。\*

\*【表3】

	商品名	性状	全体構造		詳細構造	
				数平均分子量 (mol%)	*1 (mol%)	*2 (mol%)
ポリブタジエン-1	日本曹達(株)製 B-1000	液体	ホモポリマー	1100	15	85
ポリブタジエン-2	日本曹達(株)製 B-2000	液体	ホモポリマー	2000	10	90
ポリブタジエン-3	日本曹達(株)製 G-2000	液体	両末端水酸基 (ポリブタジエ ングリコール)	2000	15	85
ポリブタジエン-4	日本合成ゴム(株)製 RB820	固体(軟質 プラスチック)	ホモポリマー	120000	8	92
ポリブタジエン-5	日本合成ゴム(株)製 BR01	固体 (ゴム)	ホモポリマー	10 <sup>5.5</sup> ~10 <sup>6.5</sup>	94以上	—

\* 1 : 1, 4-シス + 1, 4-トランス

\* 2 : 1, 2-ビニル

【0184】更に、その他の不飽和化合物としては、下\*

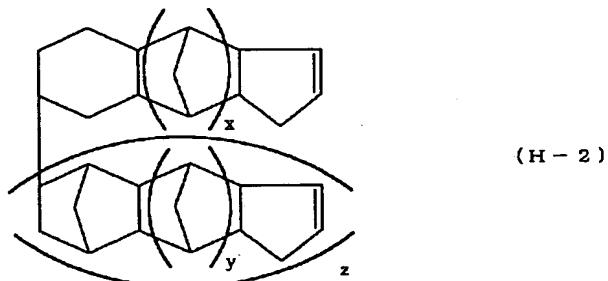
\* 記表4及び下記一般式で示したもの用いた。

【表4】

	商品名	全体構造	詳細構造
アリルエステル-1	-	化式H-4	-
樹環族系炭化水素樹脂-1 クイントン1326	日本ゼオン(株)製 クイントン1326	化式H-2	数平均分子量460 臭素価55

【0185】

※10※【化34】

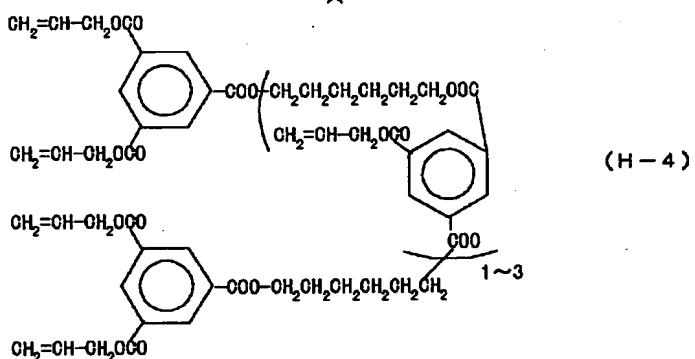


(式中、x、yは1以上、zは0~10である。)

【0186】

★【化35】

★



【0187】まず、株式会社東洋精機製作所製 ラボブラストミルのシャケットを180°Cに温度調整して、上記(A-1)成分と(G)成分と(B)成分とBHTを5分間混練した。次に、(A-2)成分を加えて7分間混練した後、(F)成分を加えて10分間混練して、(A-1)+(A-2)+(B)+(F)+(G)の混練物を作成した。この時のローター回転数は全て70 rpm (最大剪断速度は89 sec<sup>-1</sup>)とした。

【0188】引き続いて、(A-1)+(A-2)+(B)+(F)+(G)の混合物に、予め準備しておいた表1記載の(C)成分の白金触媒と(D)成分の不飽和化合物との混合物を添加して、同設定温度のまま110 rpm (最大剪断速度は140 sec<sup>-1</sup>)で5分間の動的な熱処理を行ってTPV組成物が得られた。なお、(C)成分の白金触媒と(D)成分の不飽和化合物との混合物の作成において、固体状のものは1mm未満の大ささに粉碎してから白金触媒と混合し、ゴムと軟質のブ

ラスチック状のものは80°C二本ロールで白金触媒を混練した。

【0189】得られたTPV組成物について、最大トルク時間t<sub>max</sub>、引張物性、圧縮永久歪み、反発弾性、温調ロールでのシート平滑性(簡易的な成形試験)、及びシクロヘキサン溶解物の含有量(架橋度)の6項目を下記方法で評価した。結果を表5に示す。

最大トルク時間: t<sub>max</sub>

前記5分間の動的な熱処理の時間-トルクを測定すると、図2に示した挙動が得られた。この結果から最大トルクに到達するまでの時間t<sub>max</sub>を計測した。t<sub>max</sub>が小さいほど反応速度が増加したことを示す。

引張試験

JIS K 6723 準拠

圧縮永久歪み

JIS K 6301 準拠 70°Cで22時間

50 反発弾性

## J I S K 6 3 0 1 準拠

## 温調ロールでのシート平滑性

175~180°Cの加熱ロールでのシート成形性を下記基準で評価した。このシート平滑性は押出成形性と深い関係があり、シートに凹凸が発生したり、幅方向の両端部が鋸状になるものは、押出成形品に練り斑、筋が生じ、形状が正確でないものである。

◎：優れている

○：良好

△：やや劣る

\* × : 非常に劣る

## シクロヘキサン溶解物の含有量（架橋度）

得られたTPVを0.5×0.5×0.5mmに切断し、その0.1000gを30mLシクロヘキサンに48時間浸漬し、この試料を濾紙上に取り出し、室温にて72時間以上恒量になるまで乾燥した。0.1000gから乾燥残量を減じた溶解量を架橋度の目安とした。なお、下記式により溶解量は重量%で表し、溶解量が少ない方が架橋度が高いことを示す。

\*10 【数2】

$$\text{溶解量 (重量\%)} = \frac{0.1000 - \text{乾燥残量 (g)}}{0.1000} \times 100$$

\* \* \* 【表5】

	$t_{max}$ (min)	引張強度 $T_e$ (MPa)	圧縮永久量 $C_e$ (%)	反応率 $R_b$ (%)	温調ロールでの シート平滑性	シクロヘキサン溶解 物の含有量 (重量%)
実施例1-1	1.3	8.7	34	47	○	35.4
実施例1-2	1.5	9.1	38	48	○	—
実施例1-3	1.5	9.1	38	48	○	35.6
比較例1-1	2.8	6.5	—	—	×	—
比較例1-2	3.1	5.3	55	—	×	—
実施例1-4	1.4	8.8	38	50	○	—
実施例1-5	1.3	7.8	39	47	○	—
実施例1-6	1.1	6.9	44	47	○	—
比較例1-3	1.0	5.4	—	—	×	42.1
実施例1-7	1.0	7.0	44	48	○	35.9
比較例1-4	2.5	3.8	—	—	×	—
実施例1-8	1.5	7.2	45	48	○	—
比較例1-5	0.8	4.4	—	—	△	—
比較例1-6	4.2	4.3	72	—	△	51.1
比較例1-7	3.0	7.0	45	47	×	38.2

【0191】表5の結果から、比較例1-7は、(D)成分の不飽和化合物を添加しない例であり、このため、反応が非常に遅く、5分間の動的熱処理時間を与えたにもかかわらず、温調ロールで作製したシートは表面がデコボコとなり、両端部が鋸状となり、流動性が不安定であった。また、比較例1-1~1-6の大部分の不飽和化合物は比較例7と同程度の  $t_{max}$  であった。比較例の中には、  $t_{max}$  が見掛け上短縮されているものもあったが、物性や成形性にこれが反映されているとは限らなかった。即ち、  $t_{max}$  が短くなっても、架橋度が異なることから、物性や成形性の劣るものは、反応が中途半端に終了して、  $t_{max}$  が観測されたものと考えられる。従って、本当に反応が増速されたものと、そうでないものとを区別する必要があることが認められた。

【0192】これに対して実施例1-1~1-8は、反応性、物性や成形性が、比較例1-1~1-7より優

れていた。特に物性、成形性、反応の高速化に有用な不飽和基の種類は(D-1)、(D-2)、(D-6) = (D-viii) であった。不飽和基以外の構造は(D-i)、(D-ii)、(D-iv) が良いことがわかった。

更に、(D-i)、(D-ii)、(D-iv)、(D-iv)、及び(D-viii)の構造は、不飽和化合物1分子中に10重量%以下では効果がないことが認められた。

【0193】【実施例2、比較例2】実施例2は、(D)成分の不飽和化合物の分子構造を確認又は応用した例である。これに加えて、不飽和基類の拡張と特定構造類の拡張を試み、成功した事例も合わせて示す。

【0194】具体的には、実施例1の(A-1)、(A-2)、(B)、(C)、(F)、(G)成分、及び酸化防止剤としてベンタエリスリル テトラキス〔3-(3,5)-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフ

エニル] プロピオネイト】(旭電化工業株式会社製商

\* び下記一般式に示したもの用いた。

品名AO-60) 0.7重量部を共通組成として用い

【0195】

た。また、(D)及び(E)成分としては、下記表6及\*

【表6】

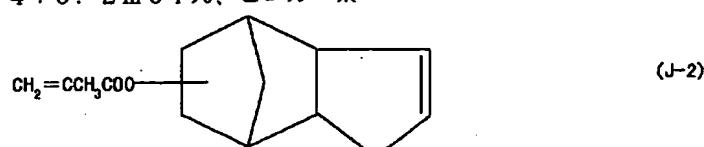
	Cat-PL-50T(白金 金属換算 偶成重量 部)	不飽和化合物							希釈剤(E)			
		化合物名	分子量 又は數 平均分 子量	組成 種類	一分子 中の数	組成 種類	合計含 有量 (重 量%)					
実施例 2-1	$1.6 \times 10^{-3}$	ステアリル アクリレート	324.5	D-1	1	D-i	78.1	1.76	なし	0		
実施例 2-2	$1.6 \times 10^{-3}$	水添ポリブタジエ ンのアクリレート (化式J-11)	1520	D-1	2	D-i	62.9	1.23	日本曹達(株) 製BI-1000 水添ポリブタジエ	0.53		
実施例 2-3	$1.6 \times 10^{-3}$	シリコーン系ウレ タアクリレート (化式J-10)	2615	D-1	10	D-iv	39.0	0.88	信越化学工業(株) 製KF-98 100 OOCs, ジュテルポリ シロキサンオイル	0.88		
実施例 2-4	$1.6 \times 10^{-3}$	イソステアリル メタクリレート	338.5	D-2	1	D-i D-v	78.4	1.76	なし	0		
実施例 2-5	$1.6 \times 10^{-3}$	トリクロロデカン ジメタノールジ メタクリレート	333.4	D-2	2	D-ii	48.9	0.53	ダイアナプロセス オイル PW-90	1.23		
実施例 2-6	$1.6 \times 10^{-3}$	1,8-ノナンジオ ールジメタクリ レート	298.3	D-2	2	D-i	42.5	0.53	ダイアナプロセス オイル PW-90	1.23		
実施例 2-7	$1.6 \times 10^{-3}$	3-メチル-1,5 ヘキサンジオール ジメタクリレート	254.3	D-2	2	D-x	33.0	1.76	なし	0		
実施例 2-8	$1.6 \times 10^{-3}$	(化式J-2)	216.2	D-2	2	D-iii	60.6	1.76	なし	0		
実施例 2-9	$1.6 \times 10^{-3}$	不飽和ポリエステ ル(化式J-11)	4386	D-3	11	D-vi	33.5	0.88	旭電化工業(株) 製, PN-1010 *1	0.88		
実施例 2-10	$1.6 \times 10^{-3}$	ビニル-メチル-フェ ニルポリシロキサン (化式J-19)	4885	D-4	7	D-iv D-ix	100	1.76	なし	0		
実施例 2-11	$1.6 \times 10^{-3}$	出光石油化学 (株) 製, Poly Ip 液状インブレン 重合体	2500	D-6	32	D-vii	88.7	1.76	なし	0		
実施例 2-12	$1.6 \times 10^{-3}$	出光石油化学 (株) 製, Polybd R-46HT *2	2800	D-6	41	D-vii	79.0	1.76	なし	0		
実施例 2-13	$1.6 \times 10^{-3}$	式(J-17)	2554	D-3	7	D-vii	18.8	1.76	なし	0		
比較例2 -1	$1.6 \times 10^{-3}$	なし	-	-	-	-	-	0	ダイアナプロセス オイル PW-90	1.76		
比較例2 -2	Cat-PL-50 T(1.6重量 部)白金金 属換算で $7.6 \times 10^{-3}$	なし	-	-	-	-	-	0	ダイアナプロセス オイル PW-90	0.56		

\*1: アジピン酸-2, 2-ジメチル-1, 3-プロパ  
ンジオール系ポリエステル

※1, 2: 0.2mol 1%、両末端水酸基)

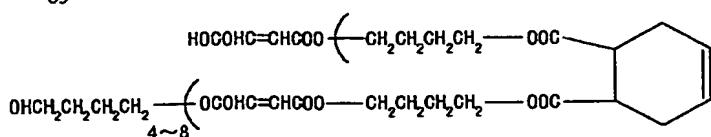
\*2: 液状ブタジエン重合体 (トランス-1, 4: 0.40  
6mol 1%、シス-1, 4: 0.2mol 1%、ビニル-※

【化36】



【0197】

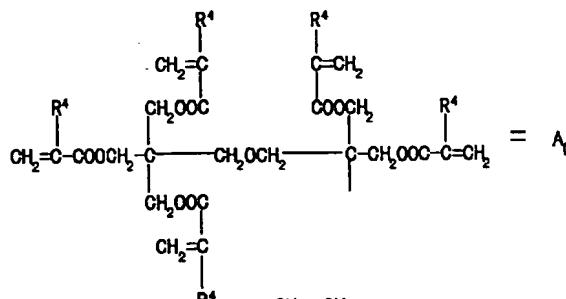
【化37】



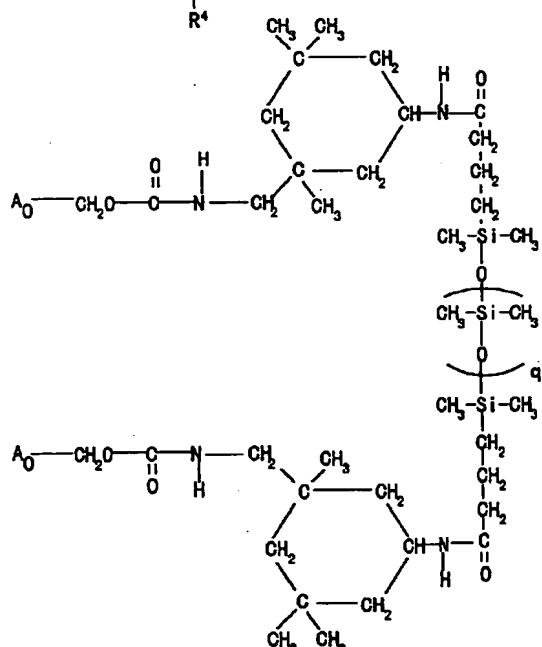
(J-17)

[0198]

\* \* [化38]



(J-10)



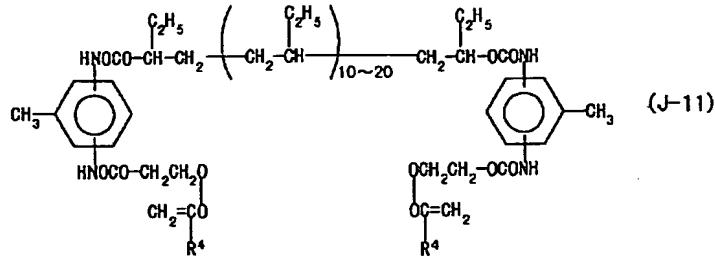
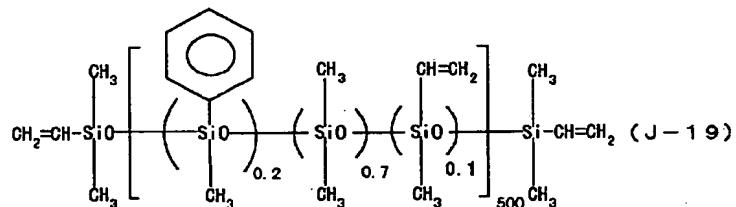
(q=11~13)

$R^4$ としては水素原子又はメチル基であり、 $q$ は11~13である。

[0199]

[化39]

71

(R<sup>4</sup>は上記と同じである。)

【0200】まず、上記(A-1)+(B)+(G)の合計が7kgになるように計量した。次に、株式会社トーション製TD10-20M加圧式ニーダー(最大剪断速度125sec<sup>-1</sup>)のジャケットを120°Cに温度調整し、(A-1)成分と(B)成分と(G)成分との混合物と、酸化防止剤(AO-60)をウェイトとローターを水冷調整しながら、樹脂温度が140°Cになるまで約10分間混練し、混練物をロールでシーティングした。

【0201】次いで、[(A-1)+(B)+(G)の混練物]+(A-2)+(F)の合計が8kgになるよう計量し、ジャケットを220°Cに温度調整した同加圧ニーダーに[(A-1)+(B)+(G)の混練物]と(A-2)成分を投入し、樹脂温度が140°C~200°Cになるまで約15分間かかるようにローターの水冷を調整し、樹脂温度が220°Cになった時点で(F)成分を投入し、混練した。

【0202】モーターの負荷を観測し、負荷が上昇した後、3分間経過するまで混練した。得られた(A-1)+(A-2)+(B)+(F)+(G)の混練物は、ロールでシーティングし、シートベレタイザーで造粒した。

【0203】図3に示した、東芝機械株式会社製TE-M-35B同方向二軸押出機4(Φ37mm, L/D=4.5)を用いて、スクリュー回転数200rpm、15kg/hrの吐出量で第2供給口8からダイスまでのバスタイムが120secになるように、R, N, Lのニーティングディスクと、順リード、逆リードのスクリューを組み合せて動的な熱処理を行った(工程II)。

【0204】まず、(A-1)+(A-2)+(B)+(F)+(G)の混練物ベレットをコイルフィーダーで第1供給口7から定量的(15kg/hr)に供給し

た。次に、プランジャーボンブ6で、(D)+(C)又は(D)+(C)+(E)又は(C)+(E)の混練物を第2供給口8から定量的(2.9g/min)に供給した。スクリュー回転数200rpmでの最大剪断速度は1291sec<sup>-1</sup>であった。ダイス温度を180°Cに設定し、バレルはヘッド通過時の樹脂温度が220~230°Cになるよう調整した。この際の実施例の比エネルギーは0.32kWh/kg程度であった。

【0205】また、実施例2-5、実施例2-6、比較例2-1、比較例2-2については、表7に示した量の4種類の耐候剤(混合物)をPW-90で希釈して第3供給口9からプランジャーボンブ(図示せず)により供給し、ダイスからストランド状に押出して水槽で冷却し、ベレタイザーでベレットにした。

【0206】得られたTPV組成物について、硬度、引張物性、圧縮永久歪み、反発弾性、耐寒性、耐候性、及び押出成形性を下記方法で評価した。結果を表8に示す。なお、引張物性、圧縮永久歪み、反発弾性については実施例1と同様の方法で評価した。

#### 硬度

40 JIS K6301 10秒後測定

#### 耐寒性試験

JIS K6723

#### 耐候性試験

JIS D0205に準拠したサンシャインウェザーメーター(ブラックパネル温度63±3°C、降雨時間12分/60分、ノズル径1.0mm、0.8~1.3kg/cm<sup>2</sup>(780~1270Pa)で1200時間照射し、未照射品との色差△E及び引張物性の残率を測定した。

#### 押出成形性試験

φ30mmの単軸押出機 ( $L/D = 20$ ,  $C/R = 3$ ) に、厚み0.7mmのT-ダイを接続し、170~200°Cの温度条件で、フルフライツクリューを50 rpmで回転させて成形した押出シートの外観を下記基準で評価した。

◎: 優れている

\*○: 良好

△: やや劣る

×: 非常に劣る

【0207】

【表7】

\*

		品名	添加量部 (EPDM100重量部に対する)	
フェノール系抗酸化剤	旭電化工業(株)製AO-60		0.06	
fosfaito 抗酸化剤	旭電化工業(株)製HP-10	0.06		
UVアブソーバー	旭電化工業(株)製LA-36	0.18		
HALS	旭電化工業(株)製LA-62	0.18		

【0208】

※※【表8】

	硬度	引張試験			圧縮永久 歪みCa (%)	反発弾性 Rb (%)	耐寒性 試験	耐候性試験			押出成 形性試 験
		引張強度 T <sub>e</sub> (MPa)	EI (%)	M100 (MPa)				ΔE (%)	T <sub>e</sub> 残 率 (%)	EI残 率 (%)	
実施例 2-1	59	9.2	670	2.2	-	-	-	-	-	-	◎
実施例 2-2	59	8.5	678	2.1	-	-	-	-	-	-	◎
実施例 2-3	60	11.4	658	2.2	-	-	-	-	-	-	◎
実施例 2-4	60	9.1	682	2.1	-	-	-	-	-	-	◎
実施例 2-5	60	11.8	687	2.2	34	53	-60°C 以下	6.8	72	50	◎
実施例 2-6	60	10.7	664	2.1	-	-	-60°C 以下	6.7	66	49	◎
実施例 2-7	58	8.8	684	1.8	-	-	-	-	-	-	◎
実施例 2-8	58	8.8	690	1.8	-	-	-	-	-	-	◎
実施例 2-9	59	9.2	648	1.8	-	-	-	-	-	-	◎
実施例 2-10	59	9.5	655	1.9	-	-	-	-	-	-	◎
実施例 2-11	58	9.1	665	2.1	-	-	-	-	-	-	◎
実施例 2-12	58	9.3	660	2.1	39	55	-	-	-	-	◎
実施例 2-13	60	10.2	648	2.2	-	-	-	-	-	-	◎
比較例 2-1	54	6.3	724	1.4	52	40	-	7.8	40	49	×
比較例 2-2	57	7.5	688	2.0	47	48	-60°C 以下	8.7	64	45	△

【0209】表8の結果から、実施例2-1~2-13 を示すと共に、各種特性も優れた結果が得られた。従つて、(D)成分の不飽和化合物は、低白金触媒量で、成

形性や特性向上に効果があることがわかった。また、(D-3)、(D-4)、(D-5)の不飽和基及び一般式(D-iii)、(D-v)、(D-vi)、(D-vii)、(D-ix)、(D-x)の構造にも効果があることが認められた。

〔0210〕〔実施例3、参考例3、比較例3〕実施例3は、エチレン- $\alpha$ ・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対する(D)成分の不飽和化合物、(C)成分の白金系触媒、(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンの添加量に関する例である\*10

\*る。また、白金系触媒が少ない時、不飽和化合物を使用しなかった場合の事例を示した(参考例3、比較例3)。

〔0211〕具体的には、3種類のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムを使用し、表12を共通組成とした。また(C)、(D)、(E)、及び(B)成分の組成は下記表9~11に示した通りである。

〔0212〕

〔表9〕

		白金触媒 白金換算重量部	共通組成名	(D)成分 重量部	(B)成分 重量部	(E)成分 重量部
(D)不飽和化合物の構成重量部	実施例 3-1	50T(0.3) $1.5 \times 10^{-3}$	ENB	M-DCP 0.20	S-1 4.0	PW-90 1.56
	参考例 3-1	50T(0.3) $1.5 \times 10^{-3}$		M-DCP 0.02	S-1 4.0	PW-90 1.74
	比較例 3-1	50T(0.3) $1.5 \times 10^{-3}$		0	S-1 4.0	PW-90 1.76
	実施例 3-2	50T(0.6) $3.0 \times 10^{-3}$	ENB-2	J-11 20分割投入 (19.47+0.53)	S-1 4.0	PW-90 0.93
	参考例 3-2	50T(0.6) $3.0 \times 10^{-3}$		J-11 60分割投入 (59.47+0.53)	S-1 4.0	PW-90 0.93
	比較例 3-2	50T(0.6) $3.0 \times 10^{-3}$	ENB-2	0	S-1 4.0	PW-90 0.93

〔0213〕

〔表10〕

		白金触媒 白金換算重量部	共通組成名	(D)成分 重量部	(B)成分 重量部	(E)成分 重量部
(C)白金触媒の構成重量部	参考例3-3	50T(0.0002) $1 \times 10^{-5}$	VNB	M-DCP 0.53	S-1 4.0	PW-90 1.529
	実施例3-3	50T(0.015) $7.5 \times 10^{-6}$	VNB	M-DCP 0.53	S-1 4.0	PW-90 1.515
	比較例3-3	50T(0.015) $7.5 \times 10^{-5}$	VNB	0	S-1 4.0	PW-90 2.045
	実施例3-4	50T(0.15) $7.5 \times 10^{-4}$	VNB	M-DCP 0.53	S-1 4.0	PW-90 1.38
	比較例3-4	50T(0.15) $7.5 \times 10^{-4}$	VNB	0	S-1 4.0	PW-90 1.91
	実施例3-5	50T(0.15) $7.5 \times 10^{-4}$	ENB	M-DCP 0.53	S-1 4.0	KF-96 1万cs、 1.91
	比較例3-5	50T(0.15) $7.5 \times 10^{-4}$	ENB	0	S-1 4.0	KF-96 1万cs、 1.91
	実施例3-6	PL2(0.8) $1.6 \times 10^{-2}$	ENB-2	M-DCP 0.53	S-1 4.0	PW-90 0.73
	実施例3-7	PL2(1.5) $3 \times 10^{-2}$	ENB-2	M-DCP 0.53	S-1 4.0	PW-90 0.03
	参考例3-7	PL2(3.5) $7 \times 10^{-2}$	ENB-2	M-DCP 0.53	S-1 4.0	PW-90 0.5

[0214]

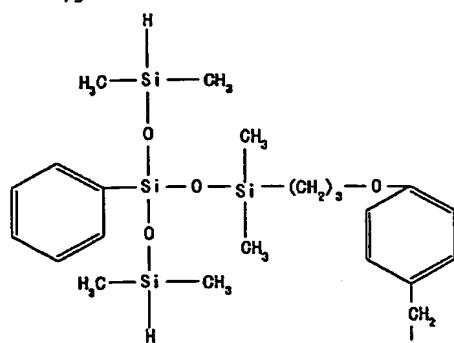
\* \* [表11]

		白金触媒 白金換算重量部	共通組成名	(D)成分 重量部	(B)成分 重量部	(E)成分 重量部
(D)オルガノハイドロジエンポリシロキサンの構成重量部	実施例3-8	50T(0.15) $7.5 \times 10^{-4}$	VNB	M-DCP 0.53	S-1 1.5	PW-90 2.045
	参考例3-8	50T(0.15) $7.5 \times 10^{-4}$	VNB	M-DCP 0.53	S-1 0.2	PW-90 2.045
	実施例3-9	50T(0.3) $1.5 \times 10^{-3}$	ENB	M-DCP 0.53	S-4 2.0	PW-90 1.23
	参考例3-9	50T(0.3) $1.5 \times 10^{-3}$	ENB	M-DCP 0.53	S-4 0.2	PW-90 1.23
	実施例3-10	50T(0.3) $1.5 \times 10^{-3}$	ENB	P-ip 10	S-1 10	KF-96 1万cs、 1.91
	参考例3-10	50T(0.3) $1.5 \times 10^{-3}$	ENB	P-ip 10	S-1 30	KF-96 1万cs、 1.91
	比較例3-10	50T(0.3) $1.5 \times 10^{-3}$	ENB	P-ip 0	S-1 30	KF-96 1万cs、 1.91

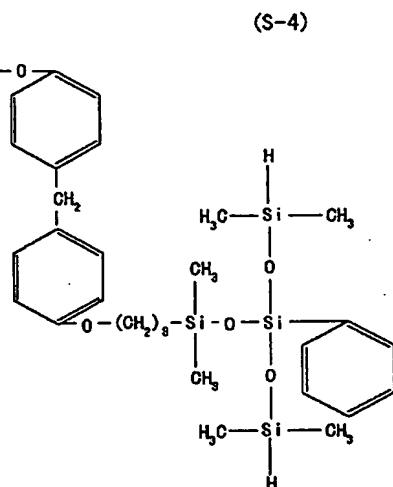
[0215] 表11中、S-4は下記一般式で示される  
オルガノハイドロジエンポリシロキサンを用いた。

【化40】

79



80



[0216]

\*20\* [表12]

	ENB	重量部	ENB-2	重量部	VNB	重量部
(A-1) EPDM	住友化学(株)製 商品名E-671F 非共役ジエン ENB	100	三井化学(株)製 商品名3095 *1	100	三井化学(株)製 商品名PX-046 *4	100
(A-2)	出光石油化学(株)製 商品名J-452HP	22	出光石油化学(株)製 商品名J-750HP *2	25	出光石油化学(株)製 商品名J-750HP *2	25
(A-2)	三井化学(株)製 商品名SP-2040	18	三井化学(株)製 商品名SP-2040	20	三井化学(株)製 商品名SP-2040	20
(G)	日本シリカ(株)製 ニブシルLP	30	日本エロジル(株)製 エロジル200 *3	10	日本シリカ(株)製 ニブシルLP	30
(F)	出光興産(株)製 ダイアナプロセス オイルPW-90	36	出光興産(株)製 ダイアナプロセス オイルPW-90	50	出光興産(株)製 ダイアナプロセス オイルPW-90	50

\*1 :  $ML_{1.4}(100^{\circ}\text{C}) = 95$ 、エチレン含有量 = 5.40.57 重量%、プロピレン含有量 3.8.5 重量%、ヨウ素価 = 3 重量%、プロピレン含有量 = 41.2 重量%、ヨウ素価 = 10、非共役ジエン VNB

12. 非共役ジエン ENB

\*2 : ブロックタイプポリプロピレン MFR = 14 g / 10 min、荷重たわみ温度 = 122°C

\*3 : 比表面積 200 m<sup>2</sup>/g の煙霧質シリカ

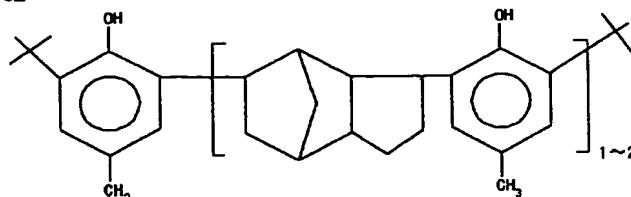
\*4 :  $ML_{1.4}(100^{\circ}\text{C}) = 44$ 、エチレン含有量 =

[0217] また、酸化防止剤としては、下記式で示したもの用いた(グッドイヤー社製商品名: WINGS TAYL)。

[化41]

S1

82



【0218】また、(C)及び(D)成分については、\*【表13】

下記表13に示したもの用いた。

\*

	商品名、化合物名	説明	路号
(C)白金触媒	信越化学工業(株)製Cat-PL-50T	前出	50T
(C)白金触媒	信越化学工業(株)製Cat-PL-2	塩化白金酸の6水和物 白金濃度2.0重量%	PL-2
(D)不飽和化合物	トリシクロデカンジメタールジメタクリレート	—	M-DCP
(D)不飽和化合物	出光石油化学(株)製Poly. Ip	前出	P-ip

【0219】まず、(A-1)+(B)+(F)+(A-2)

+(G)の合計が9kgになるように計量した。  
次に、(A-1)、(A-2)、(B)、(G)成分、  
及び酸化防止剤(WINGSTAYL)をジャケットを  
140°Cに温度調整した前記加圧ニーダーに投入し、ロ20ーターを水冷調整しながら、樹脂温度が220°Cになる  
まで約30分間混練を行った後、(F)成分を投入して  
混練した。【0220】この場合、実施例3-2と参考例3-2  
は、(D)成分の不飽和化合物の大部分を(F)成分と  
共に投入し、実施例3-10と参考例3-10は(D)

成分の不飽和化合物の全てを(F)成分と共に投入して  
混練した。モーター負荷を観測し、負荷が上昇した後3  
分間経過するまで混練した。これ以降は実施例2と同じ  
二軸押出機4(図3)を用いて同様の操作を行った(但し、参考例3-7のみ第2供給口8への吐出量が異なる)。得られたTPV組成物について、硬度、引張物  
性、圧縮永久歪み、反発弹性、及び押出成形性を上記同  
じ方法で評価した。結果を表14に示す。

【0221】

【表14】

	硬度	引張試験			反発弾性 R <sub>b</sub> (%)	圧縮永久 歪みC <sub>6</sub> (%)	押出成形 性試験 製品外観
		引張強度 T <sub>b</sub> (MPa)	伸び (%)	M100 (MPa)			
実施例3-1	60	10.8	654	2.1	-	-	◎
参考例3-1	58	7.1	685	1.9	-	-	△
比較例3-1	55	5.9	702	1.6	-	-	× 織りムラ凹凸
実施例3-2	64	12.8	484	2.8	55	24	◎
参考例3-2	65	7.4	450	2.5	-	-	△
比較例3-2	59	5.8	537	2.0	45	40	△
参考例3-3	58	2.4	212	2.3	-	-	△
実施例3-3	61	3.8	211	2.5	-	-	○
比較例3-3	56	2.1	232	2.1	-	-	△
実施例3-4	63	4.8	210	2.7	-	-	◎
比較例3-4	55	2.0	250	1.9	-	-	△
実施例3-5	59	9.8	640	1.9	-	-	◎
比較例3-5	55	5.2	441	1.4	-	-	× 織りムラ凹凸
実施例3-6	66	12.5	501	2.8	-	-	◎
実施例3-7	67	13.1	474	2.9	-	-	◎
参考例3-7	67	12.5	448	2.9	-	-	◎
実施例3-8	63	4.8	221	2.6	-	-	◎
参考例3-8	58	2.7	239	2.1	-	-	○
実施例3-9	60	12.2	667	2.0	-	-	◎
参考例3-9	56	7.0	706	1.8	-	-	◎
実施例3-10	60	10.3	632	2.0	-	-	◎
参考例3-10	60	10.0	610	2.0	-	-	○僅かに発泡による荒れ
比較例3-10	54	4.2	768	1.4	-	-	× 発泡による荒れと織りムラ凹凸

【0222】表14の結果から、TPVの物性は、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムの種類の影響を受けることから、同一の組成のもの同士を比較する必要がある。(C)成分と(B)成分の添加量に拘わらず、(D)成分の不飽和化合物を添加したほうが、良好な物性や成形性が得られることが認められた。また、(D)成分の不飽和化合物の添加量が0.02重量部と少ない場合、(D)成分の添加量が60重量部と多い場合、(C)成分の白金金属換算 $1 \times 10^{-3}$ 重量部と少ない場合や(B)成分が0.2重量部と少ない場合、物性が劣る傾向がある。更に、(B)成分が30重量部では(D)成分を添加しても、成形時の発泡を完全には抑えることができなかった。

【0223】【実施例4、参考例4、比較例4】実施例

4は、(A-1)成分のエチレン- $\alpha$ -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム100重量部に対して、(A-2)成分のポリプロピレン及びその共重合体並びにポリエチレン及びその共重合体から選ばれた少なくとも1種類の重合体の添加量を変量した事例である。

【0224】具体的には、表15、16に示したように、(A-1)、(B)、(C)、(D)、(E)、及び(G)成分と酸化防止剤の化合物種と構成重量部数について共通とした。

【0225】まず、実施例2と同様にして加圧ニーダーで混練後、ロールシーティングし、表15に示したEN B-3及びEN B-4のシートを作成した。

【表15】

	ENB-3		ENB-4	
	使用化合物	構成重量部数	使用化合物	構成重量部数
(A-1)	住友化学(株)製 E-671F	100	三井化学(株)製 3095	100
(B)	(化式S-1)	4	(化式S-1)	4
(G)	日本シリカ(株)製 ニブシルLP	30	日本シリカ(株)製 ニブシルLP	30
その他	Goodyear TIRE & RUBBER COMPANY製 抗酸化剤 WINGSTAYLHLS	0.7	旭電化工業(株)製 抗酸化剤 AO-60	0.5

【0226】

\* \* 【表16】

		実施例、参考例 構成重量部数	比較例 構成重量部数
(C)		(0.3)	(0.3)
		$1.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$
(D)		0.53	0
(E)		1.23	1.76

【0227】次に、表17に示した配合処方に従って、実施例2と同様に、加圧ニーダーで混練した後、ロールシーティングし、ペレット化することによりペレットを得た。このペレットを実施例2と同じ二軸押出機4(図3)を用いて、同様の操作により、動的架橋(工程I)を行った。この時、第2供給口8からブランジャー※Iを行った。この時、第2供給口8からブランジャー※

※ポンプ6により表16に示した(C)、(D)、及び(E)成分の混合物を吐出した。得られたTPV組成物について、硬度、引張強度、及び圧縮永久歪みを上記同様の方法で評価した。結果を表17に示す。

【0228】

【表17】

成分(重量部)	実施例 4-1	参考例 4-1	実施例 4-2	参考例 4-2	比較例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	参考例 4-4	比較例 4-4
ENB-4	134.7	134.7	0	0	0	0	0	0	0
(A-2) J-750H(PP)	200	300	50	50	50	10	15	3	15
ENB-3	0	0	134.7	134.7	134.7	134.7	134.7	134.7	134.7
(A-2) 三井化学(株)製 HDPE ハイゼックス6800S	0	0	160	260	160	0	0	0	0
PW90(パラフィン 系プロセスオイル)	0	0	0	0	0	20	0	0	0
硬度	86	99	89	91	83	51	58	52	52
圧縮永久歪みCS(%)	35	溝せない	38	59	60	—	—	—	—
引張強度T <sub>e</sub> (MPa)	25	27	22	23	9.8	5.9	6.5	4.2	3.0
その他								ペレット 不定形	

【0229】表17の結果から、(A-2)成分を增量した参考例4-1、参考例4-2は引張強度が上がる傾向を有し好ましいが、ソフト感が消失したり、圧縮永久

歪みが悪くなることが認められた。

【0230】

【発明の効果】本発明によれば、特定の不飽和化合物、

オルガノハイドロシロキサンと白金触媒の3つの成分を併用することによって、低白金触媒量下では従来実現できなかった、効率のよい動的なヒドロシリル化架橋を行うことが可能となり、安価で、しかも機械的強度、ゴム特性、耐久性、成形性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を提供できるようになった。

\*【0231】また、本発明の製造方法によれば、ゴム弹性、低クリープ性、柔軟性、機械強度、着色性、耐退色性、耐候性、耐熱性、耐油性、成形加工性に優れ、自動車部品、家電部品、電線被覆材、医療部品、包装材、玩具、履物などの各種成形品に幅広く加工することができるオレフィン系熱可塑性エラストマーを経済的に有利に製造することができる。

\*

## \*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のオレフィン系TPV組成物の製造工程を示した概略図である。

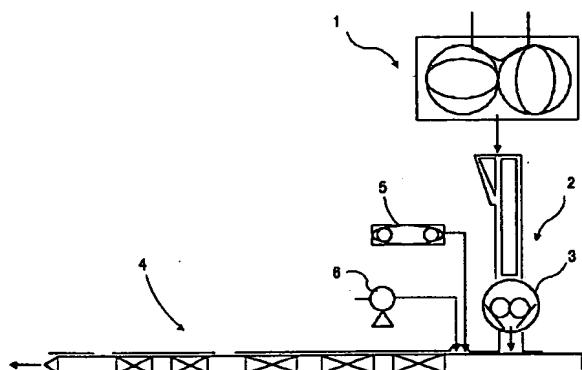
【図2】動的な熱処理における時間-トルクの測定結果を示したグラフである。

【図3】動的熱処理を行う二軸押出機を示した概略図である。

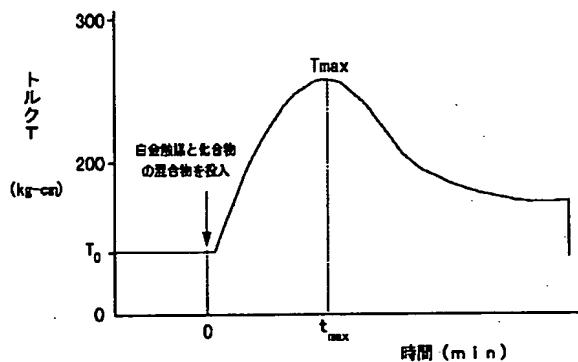
## 【符号の説明】

1 加圧ニーダー  
2 送り機構  
3 ギャポンプ  
4 二軸押出機  
10 送り機構

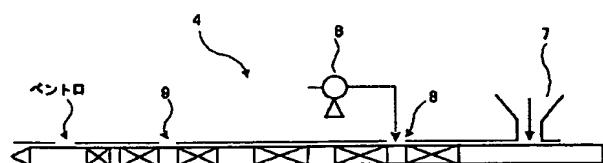
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>7</sup>  
C 08 L 83/05  
//(C 08 L 23/16  
83:05  
67:06  
9:00  
83:07)

識別記号

F I  
C 08 L 83/05  
(C 08 L 23/16  
83:05  
67:06  
9:00  
83:07)

テーマコード(参考)

(72)発明者 吉田 仲次郎  
埼玉県大宮市吉野町1-406-1 信越ボ  
リマー株式会社内

F ターム(参考) 4F070 AA13 AA15 AA16 AA60 AC43  
AC73 AC82 AC92 AE08 AE16  
BA02 FA03 FB06 FC05 GA01  
GA06  
4J002 AC064 BB03X BB05X BB12X  
BB14X BB15W CF214 CP043  
CP124 DA116 DE186 EB046  
EH077 EX016 EX017 EX037  
FD156 FD206